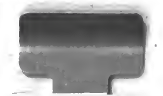

VITTORIO EM. III







Untersuchungen über Molecularmechanik

nach

analytisch-geometrischer Methode

als

mathematische Grundlage der chemischen Statik

von

Dr. Arwed Walter,
Lehrer der Mathematik, Physik und Chemie
an der höheren Handelsschule des Augsburger Handelsvereins.

Motto.
Der Gott des Denkers ist der Zweifel.
A. W.



BERLIN.
VERLAG VON S. CALVARY & Co.
SPECIAL-GESCHÄFT FÜR PHILOLOGIE UND NATURWISSENSCHAFT
1873.

Herrn Dr. Lothar Meyer

ordentl. Professor der Chemie am Polytechnicum zu Carlsruhe

in Hochachtung

gewidmet

vom Verfasser.

Vorwort.

Diese Untersuchungen behandeln, von den Differentialgleichungen der Bewegung ausgehend, hauptsächlich diejenigen Integrale der analytischen Dynamik, welche die Verbindung von Atomen und Elementarsystemen zu beharrlichen Molecülen ausdrücken. Man hat das chemische Molecül als ein thatsächlich erwiesenes Stoffgebilde hingenommen, ohne die Bedingungen seiner Entstehung und seiner Fortdauer durch strenge Analyse zu ergründen. Es wird ein gewisses Gesetz der Erhaltung der »centrifugalen Energie« aufgestellt, dasselbe dem Principe der Erhaltung der »gesammten (actuellen und potentiellen) Energie in einem abgesonderten Systeme von chemischen Molecülen« eingeordnet und aus der Combination dieser beiden Principe werden die Grundgesetze der chemischen Statik, soweit sie die gegenseitige Anordnung und den relativen Bewegungszustand der Bestandtheile — Atome oder Atomengruppen — eines Molecüls betreffen, nach einer Methode abgeleitet, welche derjenigen der elementaren analytischen Geometrie in ihrem Wesen gleichkommt.

Die Voraussetzungen, die gemacht werden mussten, um die analytische Entwicklung der Gesetze der Bildung und inneren Einrichtung eines Molecüles überhaupt zu ermöglichen, bestehen in der Annahme von rein mechanischen Kräften, welche von den Atomen auf einander ausgeübt werden, und ferner in der Annahme gewisser neuer, die Variationen dieser Kräfte beherrschender Differentialgleichungen, durch welche die auf das d'*Alembert*'sche Princip gegründeten Bewegungsgleichungen ergänzt werden und von welchen sich behaupten lässt, dass sie vom ersten Augenblick ihrer Erfüllung an den Abschluss der Molecularbildung ausdrücken und, so lange sie bestehen, im Allgemeinen die Existenz des Molecüls als eines in sich fest abgeschlossenen Atomensystems verbürgen.

Unter den in §§ 29 u. 30 aus mechanischen Principien systematisch gefolgerten Hauptresultaten scheint mir das interessanteste: dass die Abstände der Massencentra der Atome eines Molecüls von dem augenblicklichen Massenmittelpunct dieses alle nahezu in eine und dieselbe oder in parallele Ebenen zu rücken streben, welche zur Rotationsaxe des Molecüles senkrecht sind, und dass, wenn ein Molecül in einzelne, fester

zusammengeschlossene Atomengruppen sich zergliedert, die getrennten Atome solcher Gruppen in demselben Sinne die Massencentra eben dieser zu umkreisen Neigung haben, in welchem die Theilmolecül-Centra ihren gemeinschaftlichen Massenmittelpunct umlaufen, so dass also mit der fortschreitenden inneren Ausbildung eines complicirteren Atomensystemes die Ebenen der Rotationsbewegungen der Theilmolecüle mehr und mehr in den Zustand des Parallelismus treten.

So wird es bis auf's äusserste wahrscheinlich, dass jedes beharrliche Molecül aus inneren mechanischen Gründen in der Gestalt einer rotirenden Atomen-Scheibe auftritt. Aus gleichen Gründen darf unser Sonnensystem, welches einer Scheibe kreisender Planeten ziemlich nahe kommt, als ein in stationärem inneren Bewegungszustande begriffenes kosmisches Planetenmolecül betrachtet werden.

Zwar hat man auch ohne die natürliche Neigung, Probleme der theoretischen Mechanik in grösster Allgemeinheit geometrisch aufzufassen und analytisch anzulegen, gar keinen Grund, wesshalb man nicht von vorn herein das chemische Molecül als ein nach dreien zu einander senkrechten Dimensionen gleichmässig ausgedehntes Atomensystem sich denken sollte; allein die Rechnung lehrt zur Evidenz, wie nur dadurch, dass die räumliche Ausbildung eines Molecüles nach einer Richtung hin verkümmert, die Vervollkommnung nach anderen Dimensionen möglich wird.

Es mag genügen, hier von den streng erschlossenen Resultaten eben nur das anführen, dass man aus Principien nach genetischer Methode erkennen kann, wie die ein Molecül zusammensetzenden Atome einem Anordnungs-Gesetze unterworfen sind, das sich in unserem Sonnensysteme vollkommen bewahrheitet findet. Es kann nicht überraschen, dass hiermit das Problem, die Entstehung eines Molecüles und sein Verharren nach mathematischer Methode zu erklären, eine Lösung gefunden hat, welche die Mechanik des Mikrokosmos mit derjenigen des Makrokosmos in innige Verwandtschaft bringt und auffallende Eigenthümlichkeiten in dem Gefüge unseres Sonnensystemes verständlich macht.

Die Chemie hat in den letzten Jahren einen Fortschritt von gewaltiger Tragweite des Gedankens gemacht durch die Erkenntniss, dass die chemischen und physikalischen Eigenschaften der sog. Elemente periodische Functionen der Zahlen sind, welche die relative Masse ihrer kleinsten, bisher noch nicht zerlegten Theilchen bestimmen. Da sich im Hinblick auf diese Thatsachen die Zusammengesetztheit so mancher »Elemente« als eine an Gewissheit grenzende Wahrscheinlichkeit betrachten lässt, ist die Rechnung schliesslich in der Allgemeinheit ausgeführt, dass die »Elementatome« als »Partialmolecüle« betrachtet werden.

Man möge mir verzeihen, wenn es mich nach dieser kurzen Angabe des werthvollsten Resultates in den Gedankenkreis zurückzieht, dem diese Untersuchungen entsprungen sind. Ich habe hier versucht, eine Erklärung

zu geben von dem gewöhnlich einer besonderen, sog. chemischen Verwandtschaftskraft zugeschriebenen Zustandekommen eigenartiger Molecüle, eine Erklärung, die lediglich auf die Voraussetzung rein mechanischer Kräfte und anf die Aequivalenz von mechanischer Energie nnd Kräftearbeit gegründet ist. Ich fühlte mich versucht, auf Berthollet's Gedanken einzugehen: die Natur der chemischen Verbindungen durch Kräfte zu erklären, durch die der Stoff im Grossen wie im Kleinen auf seinesgleichen wirke. Aber mehr und mehr vertraut wurde ich mit dem Gedanken, dass die Materie nur durch Bewegung wirken könne, dass also die Atome eines Molecüles desshalb nicht im Zustande relativer Ruhe oder eines stabilen Gleichgewichtes sich befinden dürften, weil sonst das eine gar nicht anf das andere wirken könnte. Derselbe Gedanke an eine immerwährende Bewegung brachte es auch dahin, dass ich, im steten Hinblick auf die Probleme der chemischen Statik, mich unbefriedigt abwendete von den Untersnchungen der Geometer über das »stabile Gleichgewicht der Systeme materieller Puncte«. Ich mnss gestehen, dass anch die berühmten, von der allgemeineren Voraussetzung einer steten Bewegung ausgehenden Untersuchungen, welche die grössten Geometer Frankreichs über die Stabilität des Weltsystemes unternahmen, für die Erklärung der millionenfachen Fälle der Bildnng beharrlicher chemischer Molecüle nicht den geringsten Nutzen mir gewährten, als ich ihren Werth für die Statik der chemischen Verbindungen zu prüfen mich bemühte. Beruht nicht Laplace's Beweis, dass die grossen Axen der elliptischen Planetenbahnen nur innerhalb gewisser Grenzen variiren, auf einer Reihenentwicklung, deren Convergenz Bedenken zulässt? Einfacher und einleuchtender ist es jedenfalls, wenn zum Kriterium der Stabilität eines Systemes das Verhalten seiner zu seinem Massenmittelpunkte relativen lebendigen Kraft gemacht wird, wie sich dies auch hier als das natürlichste herausgestellt hat. So hat denn das Molecularproblem, das statische Fundamentalproblem der mathematischen Chemie, die Fassung angenommen:

Unter welchen Bedingungen durchläuft eine Schaar von Atomen die Entwicklungsstufen vom blossen Atomensysteme, das inneren und äusseren mechanischen Kräften nnterworfen ist, bis zum beharrlichen Molecüle, und welcher Art ist dessen innere Einrichtung? Wenn niemals innerhalb des Molecüles relative Ruhe herrschen darf, welches Gesetz muss gelten, um seine dynamische Verfassung so weit zu beschränken, dass der intramoleculare Bewegungszustand für längere Zeit ein stationärer sei?

In der Ueberzeugung, dass alle unsere Bestrebungen, Erkenntniss zu erringen über das Wesen der Naturkräfte, dort ihren Angriffspunct zu nehmen haben, wo die tiefste Kräfte-Quelle gelegen ist, in den chemischen Processen, wollte ich versuchen, wenigstens von der Seite der chemischen Statik aus die tiefe Kluft zu überbrücken, welche die Schwesterwissenschaften, die Chemie und die Physik, bisher getrennt hat, indem man das

Zustandekommen und Beharren chemischer Verbindungen durch mechanische (oder physikalische) Kräfte auch nicht zum kleinsten Theile erklären konnte. Auch ich habe dem Gedanken angehangen — und Andere haben es versucht, — die mathematische Physik für die theoretische Chemie zu verwerthen. Jedoch Schritt für Schritt zurückgedrängt bis auf die Fundamente der Mechanik, bis auf die Bewegungsgleichungen der Atome und bis auf den Begriff der Arbeit, suchte ich im Sinne der kosmogonischen Hypothese, die man der Betrachtung des Weltgebäudes zu Grunde legt, dem Wege der Entwicklung auch der kleinsten Stoffgebilde nachzugehen, dem Wege, den die Natura naturans genommen hat, um sich in die natura naturata umzubilden. Es hat ja doch noch kein Erkenntnisstheoretiker bewiesen, dass es unmöglich sei, den verstandesmässigen Erkenntnissgang mit dem natürlichen Entwicklungsgang der Dinge congruent zu machen. Im Gegentheil

Ordo et connexio idearum idem est ac ordo et connexio rerum!

Spinoza, Eth II, Prop. 7.

Zugleich galt's den Versuch, ob es nicht möglich wäre, die moderne, von durchaus realistischen Ideen inspirirte mathematisch-physikalische Speculation, wie sie namentlich auf dem Gebiete der mechanischen Theorie der Wärme und der Electricität, der dynamischen Theorie der Gase, ja selbst der Reihungslehre werthvolle Früchte einer wahrhaft mechanischen Anschauung vom Mikrokosmos zur Reife bringt, mit der strengen, an die Geometrie des Raumes angelehnten Untersuchungsweise der grossen Geometer Frankreichs, der Begründer der mathematischen Physik, zu vereinen. Es ist kein Zweifel, dass der sichere Weg der strengen Forschung die vollständige Durchdringung der analytischen Methode mit der geometrischen Betrachtung ist; es ist kein Zweifel, dass der mathematische Gedankengang wie die Vollziehung analytischer Transformationen sich der vernunftgemässen Anlage und Entwicklung der Stoffgebilde anschmiegen muss, damit jede physikalische Theorie den vollen Werth einer durch mathematische Symbole dargestellten gedanklichen Reproduction der Wirklichkeitsvorgänge erhalte; es ist endlich unerlässlich, dass jedes Problem der Molecularmechanik den engsten Anschluss an die Raumgeometrie des Maasses sucht.

Die gegenwärtig in der Ausbildung begriffenen mechanischen Theorien der Physik haben, wie mich dünkt, zum Nachtheil ihrer streng erkenntnissmässigen Gestalt die Verbindung der physikalischen Analysis mit der Geometrie gelockert; mag dieses Buch als ein Versuch erscheinen, die Grundgesetze der Statik chemischer Molecüle nach analytisch-geometrischer Methode zu entwickeln. Jedoch will ich mir selber nicht verhehlen, dass ich nicht selten die geometrische Anschauung mit Calcül zu verdunkeln nicht vermieden habe. Aber ist nicht der Calcül das universellste Instrument von zwingender Beweiskraft?

Wenn Andere dazu neigen, die Aufstellung theoretischer Grundglei-

chungen von der präcisen Fassung geometrischer Vorstellungen abhängig zu machen, bin ich weit eher geneigt, allgemeinere geometrische Vorstellungen erst durch analytische Schlussfolgerungen zu verfeinern. Allein blosse Rechnereien, seien sie auch noch so kunstvoll, können niemals einen tiefen Einblick in die Werkstatt der Natur gewähren; nur solche Rechnung, will es mich bedünken, ist's im Stande, die sich mit constructiven Vorstellungen durchflechten lässt.

Man hat in Kreisen der Mathematiker die Meinung ausgesprochen, dass die Mechanik eines Lagrange und seiner Epigonen reich genug an Begriffen und Principien entwickelt sei, um als Fundament der Naturwissenschaft zu dienen, und ebenso die andere Meinung, dass die Kräfte der Analysis nicht mächtig genug entwickelt seien, um die complicirteren Probleme der Molecularmechanik zu bezwingen.

Aber ist nicht die ganze heutige Chemie mit ihrer aus Tausenden von Thatsachen-Kategorien gezogenen Erkenntniss des Grundgesetzes der kettenförmigen Aneinanderreihung der Atome ein schreiender Hohn auf die Mechanik von Lagrange, die in der ganzen Reihe ihrer Begriffe und Vorstellungen grade für diese Art der Kräftewirkung keinen Raum hat?

Und lag und liegt nicht darin seit Isaac Newton's Zeiten die Bedeutung der Mechanik für die Analysis, dass jedes mechanische Problem, wenn es nur erst einmal eine der Wirklichkeit getreue analytische Gestaltung erfahren hat, entweder mit den vorhandenen Kräften der Analysis bewältigt werden kann oder, wie die Geschichte lehren mag, zu neuen analytischen Entdeckungen den ersten Anstoss gibt? Besteht nicht darin der Hauptreiz mechanischer Probleme, dass man bei unbefangener, der Wirklichkeit getreuer Auffassung des Gegenstandes selbst, bei consequenter Fortentwicklung des mathematischen Gedankenganges entweder mit den bekannten Mitteln der Analysis eine ob einfache, ob complicirte, jedoch immer elegante Lösung findet oder an die vielleicht fest verschlossene Quelle neuer Hilfsmittel gelangt? Und hier, bei dem Molecularproblem, trat mit Recht hinzu die Ueberzeugung, dass seine Lösung, wie die aller allgemeinen Probleme der realen Mechanik, in den Fundamenten der Geometrie des Raumes wurzeln müsse.

Wie dem auch sei, es scheint, als ob es ein Vergehen gegen die um systematische Geschlossenheit und vollendete Reife ringende Naturforschung gewesen sei, als man es unterliess, die theoretische Mechanik den empirischen Wissenschaften entgegenführend auszubilden, sobald einmal in diesen der Drang sich aussprach, in jene einzugehen. Wenn die Naturforscher das Ziel verfolgen, alle Naturwissenschaft auf die mathematische Mechanik zu reduciren, so können die Mathematiker ihrerseits das Ziel verfolgen, aus der rationellen Mechanik die gesammte theoretische Naturwissenschaft heraus zu construiren.

Man hat in neuester Zeit so oft schon den Gedanken wiederholt,

dass die Chemie auf die Mechanik zurückzuführen sei. Ist nun die Chemie in Wahrheit nur ein Theil von jener Wirklichkeitsmechanik, die Alles, was im Weltenraume lebend oder leblos sich bewegt, ihren unerbittlich strengen mathematischen Gesetzen unterwirft, so muss es möglich sein, eben die Mechanik, die wir heute nur in den engeren Schranken ihrer einfachsten Begriffe und Vorstellungen kennen, durch äusserste Erweiterung derselben in ihrem principiellen Gebiete so auszudehnen, dass die Gesammtheit der allgemeinsten Erkenntnisse auch der Chemie schon in ihr enthalten liegt und, um evident zu werden, nur der Deduction durch den Calcül bedarf. Es wäre damit in einem grösseren Umfang das Problem gestellt, jenen einheitlichen calculativen Schematismus auszuüben, der in der Methode der *Mécanique analytique* glänzend auftritt.

Ein hochverdienter Geometer Frankreichs hat sich begeistert für das »*troisième ouvrage monumental*«, das sich der *Mécanique analytique* und der *Mécanique céleste*, vielleicht um mehr als ein Jahrhundert reifer, vollkommen ebenbürtig an die Seite stellen möchte. Nun wohl, dies *troisième ouvrage monumental* muss ein Organon der synthetischen Mechanik schaffen, deren Principien und Methoden gegenüber denen der analytischen Mechanik den Vorzug werden haben müssen, dass sie die Grundgedanken der Entwicklungslehre lebloser oder lebender Naturgebilde in analytische Gestalten bringen. Zur Lösung dieser Aufgabe wird die synthetische Mechanik, nur in dem Gedankengange synthetisch operirend, gewiss der riesigsten Entfaltung der Kräfte der Analysis bedürfen.

Ein Vorläufer in der Begründung der principiellen Elemente einer synthetischen Mechanik ist Poinsot, der in seiner einfachen Art und Weise, kinetische Vorgänge mit geometrischen Vorstellungen zu verknüpfen, dem Calcül noch etwas abhold war. Die künftigen Synthetiker der Mechanik werden schwerlich einfachere Probleme vor sich sehen, als sie die Geometer unserer Zeit mit ihrer »*higher modern algebra*« erfinden und bezwingen.

Als ein Laplace die Untersuchungen der Analytiker, die vor ihm dachten, mit der ihm eigenen Verstandestiefe durchdenkend einer einheitlichen Durcharbeitung unterzog, entstand die Mécanique céleste. Wir hoffen alle, dass einst ein Laplace der irdischen Mechanik es unternehmen können wird, die von den Physikern und Chemikern unseres Jahrhunderts gewonnenen Erkenntnisse mit tiefem Geiste von neuem zu durchdenken und zu dem stolzen Baue der »Irdischen Mechanik« aufzurichten. Wir fühlen Alle die Nothwendigkeit, eine einheitliche Theorie der physikalischen und chemischen Erscheinungen zu gründen, deren einzig unerschütterliches Fundament nicht unsere heutige mechanische Theorie der Wärme, nicht jene ältere »Theorie der kleinen Schwingungen«, sondern allein die von dem Gedanken der Einheitlichkeit der Erscheinungen im Makrokosmos und im Mikrokosmos getragene, durch eine tiefsinnige kosmogonische Auffas-

sung geleitete synthetische Mechanik bilden kann, welche in äusserster Anstrengung der Anschauungskraft wie der Gewalten der Analysis den Vorgang der Bewegung und Verdichtung der unterschiedslosen Theilchen der uranfänglichen Materie vom Anfangszustande des in der Anordnung seiner Theile gesetzlosen Chaos bis zu dem in seiner vollendeten Verfassung willkührlosen Kosmos verfolgen mag. Sind wir nicht Alle überzeugt, dass es keine anderen Erscheinungen, keine den Metaphysikern beliebten »höheren dynamischen Processe« geben könne, als diejenigen allein, deren Gesetze die Mechanik jetzt und einst entwickelt? Was für den Metaphysiker die Gottesidee, das ist für den Mechaniker der Begriff der mechanischen Arbeit; denn beide gehen auf das ewig wesensgleiche Absolute, das nur in verschiedenen Formen in die Erscheinung tritt. Durch den Begriff der Arbeit ist die Mechanik zur Ethik der Natur geworden. Von diesem Geist durchweht, wird die mechanische Naturphilosophie, die uns die Wirklichkeit verstandesmässig reconstruiren und durch die mathematische Ergründung der die Welt beherrschenden mechanischen Gesetze die Norm einer natürlichen Weltanschauung bieten soll, zur pantheistischen Phenomenologie eines rationalistischen Materialismus sich gestalten, der, ungeblendet vom Zauber der Idee, es niemals unterlässt, der Welt der Sinne, die uns denken lehren, ihr volles Recht zu geben.

Unaufhaltsam naht die Zeit und vielleicht in wenigen Decennien ist sie erfüllt, wo die Naturforschung berufen ist, die unbestrittene Führerschaft über das Geistesleben der Culturnationen zu übernehmen. Heute sind die Zeiten der autoritären Wissenschaft vorüber; die Gegenwart verzeiht es nicht nur der Naturforschung, dass sie die Urtheilskraft, die Willenskraft und Leidenschaft des Menschen, die allmächtigen Triebe seiner geistigen Durchbildung, erschütternder erregt und ansporrnt, als es jemals eine andere Wissenschaft gethan, sondern sieht es mit gerechtem Stolze, wie jene zu immer verwegenerem Denkerthume sich entwickelt. Und darin liegt in unserer Zeit die vornehmste Aufgabe des Naturforschers, dass er trachtet, ein Denker der Wirklichkeit zu sein, dass er, weil er die Wahrheit der natürlichen Offenbarung sucht, nichts dem Glauben derer, die nicht erst prüfen wollen oder können, überliefert, als das allein, was sich als wahr beweisen lässt, und dass er, unbeirrt durch Vorurtheile der Erziehung und Gewöhnung, den liebsten Irrthum des Gemüthes der ehern strengen Verstandesfolgerichtigkeit zum Opfer bringt.

Wir dürfen es mit Stolz bekennen:

Die Naturwissenschaft ist keine Wissenschaft', die den Verlust unersetzlicher Schätze einer vergangenen Cultur betrauert und die Verjüngung ihrer selbst von einer anderen Wissenschaft begehrt; vielmehr ist sie im Bunde mit der Wirklichkeit der Lebensinteressen ein grossartiger Ringplatz der Nationen, wo mit der Kräftigung auch die Verschmelzung der Völkergeister in frischer Freiheit sich vollzieht und wo die kühne For-

schung mit einer von Knechtschaft freien Achtung das Angedenken an das oft irrthumsvolle Ringen der Vergangenheit bewahrt.

Ich habe es verschmäht, das Neue, was ich bringe, schulmässig darzustellen; ich habe hier in diesem kleinen Erstlingswerke den Gedankengang der mathematischen Erfindung vielleicht in allzu grosser Offenheit und Breite walten lassen. Ich würde darin den schönsten Lohn für meine Mühe finden, wenn ich durch diesen Versuch, die chemische Statik mathematisch zu erläutern, zur Vergeistigung der materiellen Gewältigkeit beitragen könnte, auf welche die Chemie der letzten Decennien mit vollem Rechte stolz ist, und wenn ich hoffen dürfte, dass im Kreise der Naturwissenschaften der Rang der Chemie, die, schon heute die im Leben mächtigste unter ihren Schwestern, zu ihrer Königin berufen ist, durch eine mathematische Lösung ihrer Elemementarprobleme an Ansehen und Bedeutung stiege. Allein, wenn ich auch glaube, dass die hier analytisch entwickelten Grundgesetze über die innere Anordnung der chemischen Molecüle sich um so leichter zu einer gewissen Anerkennung unter den Physikern ihren Weg bahnen dürften, als sie in der That, ihres specifisch mathematischen Gewandes entkleidet, keine anderen als diejenigen sind, welche die Chemie nach einem ein halb Jahrhundert langem Kampfe mit einer unabsehbaren Reihe von Thatsachen errungen hat, muss ich zugleich mit einer gewissen Resignation erwarten, dass diese zunächst auf eine strenge mathematische Begründung der chemischen Statik abzielenden Untersuchungen grade in dem Kreise der Chemiker einem geringeren Verständnisse begegnen werden, weil die Chemiker von selbständigem Urtheil über die Methoden der mathematisch-mechanischen Analyse noch zu den selteneren wissenschaftlichen Characteren zählen. Einem solchen Forscher, dem Bruder meines lieben Lehrers in der mathematischen Physik, bin ich kühn genug, aus aufrichtigster Hochachtung, ja auch vielleicht aus einer gewissen Verwandtschaft des wissenschaftlichen Interesses, in der Hoffnung auf eine milde Beurtheilung diese Untersuchungen zu widmen, die nach dem Abschluss meiner academischen Studienjahre neben der Vorbereitung für die practische Lehrthätigkeit meine liebste Beschäftigung ausmachten und vor Kurzem in meinem pädagogischen Probejahre zu Berlin einen gewissen, zur Veröffentlichung hoffentlich genügenden Grad von Reife fanden.

Augsburg im Mai 1873. A. W.

Inhalts-Uebersicht.

Bemerkung: die im Text gegebenen Hinweise auf vorangegangene Relationen oder Sätze beziehen sich, wenn nur ihre Nummer, nicht noch diejenige des §, in dem sie sich befinden, angegeben ist, stets auf dasselbe Capitel.

Berichtigungen.

Bemerkung: In diesen Berichtigungen sind nicht enthalten die Fehler, die in den Nummern sich befinden könnten, durch welche auf frühere Formeln zurückgewiesen ist. Doch ist in Anbetracht des lang gesponnenen Formelgewebes in diesem Buche bei der Correctur, die mir ganz allein zur Last gefallen ist, grade auf die zurückweisenden Zahlen überwiegende Sorgfalt verwendet worden.

A. W.

I. Druckfehler in dem Texte.

Seite 37; Zeile 5 von unten: lies »der inneren Axen« statt »der drei Ebenen der inneren Axen.«

Seite	Zeile			lies		statt
Seite 38;	Zeile 4	von oben:	lies	definirten	statt	definitiven
» 40;	» 6	» » :	»	dem der n Körper	»	den der n Körper
» 43;	» 2	» » :	»	unter F_1	»	unter F
» 43;	» 7	von unten:	»	dass T	»	dass T
» 46;	» 13	von oben:	»	die Grösse T	»	die Grösse T
» 48;	» 1	» » :	»	§ 20. Wir etc.	»	Wir etc.
» 48;	» 11	» » :	»	(§ 7; 22)	»	(§ 1; 22)
» 49;	» 11	» » :	»	man	»	mann
» 90;	» 24	» » :	»	$\mathfrak{L}, \mathfrak{M}, \mathfrak{N}$ (15)	»	$\mathfrak{L}, \mathfrak{M}, \mathfrak{N}$ (14)
» 92;	» 10	» » :	»	den	»	den den
» 144;	» 9	von unten:	»	welche, auf	»	welche auf
» 154;	» 22	von oben:	»	T^0 die Energie	»	T die Energie
» 72;	Gleich. 3	» » :	num.	(97 a)	»	(67 a)
» 72;	» 4	» » :	»	(97 b)	»	(79 b)
» 112;	» 1	von unten:	»	(85)	»	(84)

II. Druckfehler in den Formeln.

Bemerkung: In dem Folgenden bedeuten Puncte in der Structur der Formeln solche Buchstaben-Complexe, welche an dem citirten Orte ohne Fehler sind.

Seite 32; Formel (15) lies: $M = \Sigma(\mathrm{w}\Xi - \mathrm{u}Z)$ statt $M = \Sigma(\mathrm{w}\Xi - \mathrm{u}H)$

» 32; » (19b) lies: $(l\frac{du}{dt} - h\frac{dw}{dt})\,\partial v$ statt $(l\frac{du}{dv} - h\frac{dw}{dt})\,dv$

» 33; » (22) lies: $U_1'' = \Sigma m \begin{vmatrix} \frac{d^2v}{dt^2}, & \frac{d^2w}{dt^2} \\ v\ , & w \end{vmatrix}$ statt $U_1'' = \Sigma \begin{vmatrix} \frac{d^2v}{dt^2}, & \frac{d^2w}{dt^2} \\ v\ , & w \end{vmatrix}$

« 37; » (41) lies: $\mathrm{tg}\,\omega_w = \frac{v}{u}$ statt $\mathrm{tg}\,\omega_w = \frac{v}{w}$

» 44; » (11) lies: $E = \Sigma m(\ldots)$ statt $\mathrm{E} = \Sigma m(\ldots)$

» 44; » lies: $P = \frac{1}{2}\Sigma m \begin{vmatrix} \ldots, & \ldots \\ \ldots, & \ldots \end{vmatrix}$ statt $E = \frac{1}{2}\Sigma m \begin{vmatrix} \ldots, & \ldots \\ \ldots, & \ldots \end{vmatrix}$

» 76; » zw. (113) u. (114) $\Pi_u - \mathfrak{Q}_u = \ldots. + \frac{1}{2}\theta^2 U'$ statt $\Pi_u - \mathfrak{Q}_u = \ldots. + \frac{1}{2}\theta^2 U''$

» 76; » (115) lies: $\gamma(\Pi_w - Q_w)$ statt $\gamma(\Pi_w + Q_w)$

» 109; » (58) lies $a_v^{(1)} = 2W_{11}''$ statt $a_u^{(1)} = 2W_{11}''$

» 109; » (60) lies: $A_u^{(1)} = \frac{1}{4}(..)(..)(..)$ statt $A_w^{(1)} = \frac{1}{4}(..)(..)(..)$

» 110; » (68) lies: $\Delta^{(1)}du = \ldots$ statt $\gamma \,.\, du = \ldots$

» 154; » (140) lies: $T^0 = \frac{1}{2}\Sigma m\{\ldots\}$ statt $T = \frac{1}{2}\Sigma m\{\ldots\}$

» 154; » (141) lies: $T = T^0 + \Sigma\mathfrak{R} + \sum\mathfrak{T}$ statt $T = T + \Sigma\mathfrak{R} + \sum\mathfrak{T}$

» 157; » (150) lies: $dP_w = dP_w^0 + . - .$ statt $dP_w = dP^0 + . - .$

» 158; » (155 B) lies: $-\Sigma\mathfrak{Q}'.dt$ statt $-\Sigma\mathfrak{d}'.dt$

» 192; » (92 a. E) lies: $R' = \frac{3}{2r^3}$ statt $R = -\frac{3}{2r^3}$

Erstes Capitel. Einleitung.

Ausgangsdefinitionen und Grundgleichungen der Untersuchung.

Unsere einleitende Betrachtung über die Bewegung von Stofftheilchen, die im absoluten Raume unter dem Einflusse der von ihnen wechselseitig in die Ferne ausgeübten Kräfte ihre Orte ändern, nimmt ihren Ausgang von dem Begriffe des einfachsten bewegten Dinges und von den Grundvorstellungen der Dynamik.

§ 1. Wir definiren die »Monade« als »Grenze der Raumerfüllung durch die Materie«. Da nun die Monade, wenn man sie sich um eine durch sie selbst hindurchgehende Axe rotirend denken wollte, wegen ihrer unangebbar geringen Dimensionen erst durch eine unendlich grosse Rotationsgeschwindigkeit zu einer gewissen lebendigen Kraft von endlichem Werthe gelangen könnte, ist es kein Fehler, sie im Calcül als »materiellen Punkt« ohne jede Ausdehnung zu behandeln. An einem solchen stofflichen Dinge also, das in Wirklichkeit nicht mehr getheilt werden kann und in der Vorstellung nicht mehr getheilt zu werden braucht, hat man nur eine fortschreitende Bewegung, sowie deren Geschwindigkeit und lebendige Kraft in Betracht zu ziehen. Da man die Monaden nicht anders wie als durchaus unterschiedslos denken kann, entsteht die Aufgabe, aus solchen ursprünglichen stofflichen Dingen der einfachsten Art die complicirten und vermöge der Verschiedenheit ihrer Zusammensetzung mit verschiedenen Eigenschaften ausgestatteten Stoffgebilde im Verstande zu reconstruiren.

§ 2. In einem Systeme von vielen Monaden betrachten wir als Ursache einer Veränderung der Translation einer Monade eine seitens der übrigen Monaden auf jene ausgeübte Fernwirkung. Erfolgte dieselbe ohne Vermittelung im absoluten Raume und ohne Zeitaufwand, so wäre sie dem Verstande schlechthin unbegreiflich. Erfolgt die Fernwirkung dagegen durch Uebertragung im stofferfüllten Raume und während einer endlichen Zeitstrecke, so kann sie aus Ursachen begriffen werden. Da seit Newton die Frage unerledigt ist, machen wir über das Wesen der von den Monaden in die Ferne geäusserten Kräfte die gewöhnlichen Voraussetzungen: *Die zwischen je zwei Monaden in der Richtung ihrer Verbindungslinie ausgeübte Kraft ist*

1) *für beide von gleichem absoluten und entgegengesetztem algebraischen Werthe,*
2) *nur mit ihrem Abstande veränderlich,*
3) *von ihrem Bewegungszustande unabhängig.*

Es sind dies grade solche (immerhin hypothetische) Eigenschaften mechanischer Kräfte, welche den Geometern seit einem Jahrhundert bei der Behandlung dynamischer Probleme als Mittel dienten, um die Gesetze der Veränderungen der Bewegungen in Massensystemen zu bestimmen. Zugleich enthalten diese Annahmen die einfachsten Vorstellungen, welche man sich über den Grund der Werthveränderungen der in die Ferne wirkenden Kräfte bilden kann.

§. 3. Wir verstehen also unter »Kraft« nur die zur selben Zeit von Ort zu Ort, am selben Orte von Augenblick zu Augenblick veränderliche Ursache einer Veränderung der grade dort vorhandenen Bewegung. Man misst die Ursache nach der Grösse ihrer Wirkung, die im Falle der Bewegung von Monaden allein in Beschleunigung ihrer Translation besteht. Nennen wir nun m die Masse einer Monade, x, y, z ihre auf ein im Raume festes rechtwinkliges Axensystem bezogenen Coordinaten, endlich X, Y, Z die Summen der auf dieselben Axen bezogenen Componenten der auf diese Monade von anderen ausgeübten Kräfte, so haben wir die *d'Alembert*'schen Grundgleichungen der Dynamik:

$$(1) \qquad m\frac{d^2x}{dt^2} = X \qquad m\frac{d^2y}{dt^2} = Y \qquad m\frac{d^2z}{dt^2} = Z$$

als Ausgangspuncte aller unserer Betrachtungen. Aber diese Form der Differentialgleichungen der Bewegung hat den einen Nachtheil, dass sie, auf welches der unendlich vielen Coordinatensysteme mit anderen Axenrichtungen und anderen Nullpuncten man die Kräfte und Beschleunigungen immer beziehen möge, keines derselben das Wesen des natürlichen Bewegungsvorganges an sich selbst berücksichtigt.

§. 4. Wir setzen die Bahn jeder Monade als eine stetige, niemals ver-

zweigte Curve doppelter Krümmung voraus; für jeden ihrer Orte sind drei auf einander senkrechte Richtungen vor allen anderen zu bemerken, nämlich

1. die Tangente an der Bahncurve s der Monade m am Orte x, y, z zur Zeit t,
2. die Hauptnormale derselben Raumcurve, d. h. die Richtung des Radius ρ der ersten Krümmung,
3. die Normale auf der Schmiegungsebene oder osculirenden Ebene der Bahncurve.

Betrachten wir die gradlinigen Coordinaten x, y, z als Functionen des Bogens s, welcher von einem festen Puncte der Trajectorie aus gerechnet wird, den Bogen s selbst aber als Function der Zeit t, so genügen die drei Functionen x, y, z einer Reihe von Differential-Gleichungen, deren zwei erste

$$(2)\quad \left(\frac{dx}{ds}\right)^2+\left(\frac{dy}{ds}\right)^2+\left(\frac{dz}{ds}\right)^2=1 \qquad (2')\quad \frac{dx}{ds}\cdot\frac{d^2x}{ds^2}+\frac{dy}{ds}\cdot\frac{d^2y}{ds^2}+\frac{dz}{ds}\cdot\frac{d^2z}{ds^2}=0 \quad (2,2')$$

wir unumgänglich bedürfen. Namentlich aber ist der durch die Formel

$$\frac{1}{\rho^2}=\left(\frac{d^2x}{ds^2}\right)^2+\left(\frac{d^2y}{ds^2}\right)^2+\left(\frac{d^2z}{ds^2}\right)^2 \tag{3}$$

definirte Krümmungsradius ρ der Bahncurve s der Monade m am Orte x, y, z nicht nur ein natürliches, sondern sogar ein überaus wesentliches Bestimmungsstück für den Bewegungszustand der Monade. Natürlicher wird die Form jener Differentialgleichungen der Bewegung, wenn die Veränderlichen x, y, z durch den als Function der Zeit allein betrachteten Curvenbogen s hindurch nach der einen unabhängigen Veränderlichen, der Zeit, differentiirt werden; wir haben dann

$$\begin{aligned} m\left\{\frac{dx}{ds}\cdot\frac{d^2s}{dt^2}+\frac{d^2x}{ds^2}\cdot\left(\frac{ds}{dt}\right)^2\right\}&=X\\ m\left\{\frac{dy}{ds}\cdot\frac{d^2s}{dt^2}+\frac{d^2y}{ds^2}\cdot\left(\frac{ds}{dt}\right)^2\right\}&=Y\\ m\left\{\frac{dz}{ds}\cdot\frac{d^2s}{dt^2}+\frac{d^2z}{ds^2}\cdot\left(\frac{ds}{dt}\right)^2\right\}&=Z \end{aligned} \tag{4}$$

Wir beseitigen aber jede Spur des willkürlichen Bezuges der Bewegung, indem wir die Beschleunigungen sowohl als die Kräfte auf jene drei Richtungen projiciren. Nun sind die Richtungscosinus gegen die festen Axen für die

	Tangente		Hauptnormale		Normale an der Schmiegungsebene	
	$\frac{dx}{ds}$		$\rho\,\frac{d^2x}{ds^2}$		$\rho\left(\frac{dy}{ds}\frac{d^2z}{ds^2}-\frac{dz}{ds}\frac{d^2y}{ds^2}\right)$	
a)	$\frac{dy}{ds}$	b)	$\rho\,\frac{d^2y}{ds^2}$	c)	$\rho\left(\frac{dz}{ds}\frac{d^2x}{ds^2}-\frac{dx}{ds}\frac{d^2z}{ds^2}\right)$	(5)
	$\frac{dz}{ds}$		$\rho\,\frac{d^2z}{ds^2}$		$\rho\left(\frac{dx}{ds}\frac{d^2y}{ds^2}-\frac{dy}{ds}\frac{d^2x}{ds^2}\right)$	

Multipliciren wir also die drei Gleichungen (4) der Reihe nach mit den entsprechenden Cosinus aus jeder der drei genannten Gruppen (5) und nehmen Rücksicht auf die Formeln (2) und den algebraischen Charakter der letzten Cosinusgruppe, so ergiebt sich die wahrhaft natürliche Form der Bewegungsgleichungen

$$\text{(6)}\quad \begin{aligned} &\text{a)}\ m\frac{d^2s}{dt^2} = X\frac{dx}{ds} + Y\frac{dy}{ds} + Z\frac{dz}{ds} \\ &\text{b)}\ m\frac{1}{\rho}\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 = X.\rho\frac{d^2x}{ds^2} + Y.\rho\frac{d^2y}{ds^2} + Z.\rho\frac{d^2z}{ds^2} \\ &\text{c)}\ O = X.\rho\left(\frac{dy}{ds}\frac{d^2z}{ds^2} - \frac{dz}{ds}\frac{d^2y}{ds^2}\right) + Y.\rho\left(\frac{dz}{ds}\frac{d^2x}{ds^2} - \frac{dx}{ds}\frac{d^2z}{ds^2}\right) + Z.\rho\left(\frac{dx}{ds}\frac{d^2y}{ds^2} - \frac{dy}{ds}\frac{d^2x}{ds^2}\right) \end{aligned}$$

In der That, diese Gleichungen haben treuen Anschluss an den wirklichen Bewegungs-Vorgang, wie er sich auch gestalten möge, und sind, wenn auch nicht dem Anblick nach, so doch nach ihrer inneren Bedeutung von jeder Willkührlichkeit in der Beziehung des Bewegungsvorganges hefreit. Wir nehmen diese Gleichungen zum Ausgangspuncte von Betrachtungen über die mechanische Arbeit der Kräfte. Wir folgern aus ihnen:

a) Die der Monade m in der Richtung der Tangente an dem augenblicklichen Orte ihrer Bahn eigene Beschleunigung wird nur durch die in derselben Richtung wirkende Componente der Resultante der auf diese Monade von allen übrigen ausgeübten Kräfte hervorgerufen.

b) Die derselben Monade in der Richtung der Hauptnormale der Bahncurve an demselben Orte eigene »normale Beschleunigung« oder »Centrifugalkraft« wird allein durch die in der Richtung jener Normale geschätzte Componente derselben Resultante verursacht.

c) Weil der Natur der Curve doppelter Krümmung gemäss die Schmiegungsebene der Trajectorie der Monade diese selbst immer enthält, verschwindet mit der vernichteten gegen diese Ebene senkrechten Beschleunigung auch deren Ursache, die zur osculirenden Ebene der Trajectorie der Monade normale Componente der Resultante aller äusseren Kräfte.

§. 5. Denken wir uns nun, nicht nur um alle Möglichkeiten durch mathematische Fictionen zu umfassen, sondern um den wirklichen Bewegungsvorgang in seiner ganzen Allgemeinheit treu aufzufassen, von Punct zu Punct der Trajectorie einer Monade, oder auch von Augenblick zu Augenblick während ihrer Bewegung sowohl die einer Monade eigenen tangentialen und normalen Beschleunigungen, als deren Ursachen, die Kräfte, veränderlich, und anerkennen wir es als eine Grundeigenschaft der Kraft, dass ihre Wirkung verharrt, bis sie aufgehoben wird, so entsteht die Frage, welches Resultat die Anhäufung derartiger veränderlicher und be-

harrender Triebkräfte liefert, wenn sie durch eine endliche Zeitstrecke oder längs einer endlichen Wegstrecke sich vollzieht. Denn eine solche (analytisch durch Integration bewirkte) Summation der augenblicklichen oder örtlichen Werthe einer veränderlichen Grösse über eine endliche Zeitstrecke, eine endliche Curvenstrecke, ein endliches Flächenstück, einen endlichen Raumtheil, liefert in ihrem Resultat, welches dem Ergebniss einer gleichmässigen Vertheilung des mittleren Werthes jener Grösse und nachfolgender Zusammenfassung aller seiner einzelnen Bestände gleichkommt, den determinirenden Totaleindruck, den derartige sich in der Zeit oder im Raume vollziehende Veränderungen auf die Umgebung machen.

Derartige Erwägungen führen ungezwungen zu dem Gedanken, dass die naturgemässe Entstehung der »mechanischen Energie« in der »längs der Bahncurve des Angriffspunctes einer Kraft erfolgten Anhäufung der nach einem bestimmten mathematischen Gesetze ausgeübten und dann beharrenden Kraftwirkungen« gelegen sei. Wenn eine Monade von Kräften angegriffen wird, deren analytische Ausdrücke in sich schon das Gesetz enthalten, nach welchem die der Monade ertheilten Impulse sich auf dem Wege derselben ändern, so sind es die von dieser aufgenommenen elementaren Geschwindigkeitsimpulse, welche, an ihr beharrlich anhaftend und so auf einem endlichen Wege zu endlicher Grösse angewachsen, ihr die Fähigkeit ertheilen, in bestimmten Maasse einen äusseren Widerstand zu überwinden und dadurch ihrerseits Bewegung zu veranlassen. Auf diese Grundeigenschaft der (mechanischen) Kraft, dass ihre Wirkung an ihrem beweglichen Angriffspunct beharrt und nur durch einen entgegengesetzten Antrieb aufgehoben werden kann, gründet sich der Begriff der mechanischen Arbeit, der unzertrennlich mit der Vorstellung verbunden ist, dass Etwas nöthig sei, um einen Widerstand d. h. eine Kraft von gegebener Richtung und Grösse in ihrer beschleunigenden Wirkung zu überwinden.

Derselben Vorstellung entspringt der Gedanke einer Aequivalenz von mechanischer Energie und Kräftearbeit, indem, wenn von einer Kraft durch die beschleunigte Verschiebung einer Masse eine gewisse Arbeit geleistet wird, diese Masse einen Gewinn an mechanischer Energie empfängt, welcher als Summe aller angehäuften elementaren Kraftimpulse jenem Aufwand gleichkommt und selbst wieder dazu verbraucht werden kann, gegen eine andere entgegenwirkende Kraft die gleiche Arbeit zu leisten.

§ 6. Multipliciren wir die Gleichung (6a) mit dem Wegelement ds der Monade m und summiren alle für die einzelnen Monaden geltenden Gleichungen, so ist das Resultat

$$\Sigma m \frac{d^2s}{dt^2} ds = \Sigma (Xdx + Ydy + Zdz) \tag{7}$$

diejenige Differentialgleichung, welche unter gewissen Bedingungen auf das

Theorem der »Erhaltung der lebendigen Kräfte« führt. Denn nur in der Voraussetzung, dass die Kräfte X, Y, Z die (negativen) in den Richtungen der festen Axen genommenen partiellen Derivirten einer und derselben Function Ω der Coordinaten sind, welche die Zeit nicht ausserhalb der letzteren enthält, wird in der vorstehenden Gleichung die rechte Seite

$$\Sigma(Xdx + Ydy + Zdz) = -d\Omega \tag{8}$$

ein exactes Differential. Allerdings existirt unter den in § 2. genannten Voraussetzungen über das Wesen der in einem Systeme von Monaden ausgeübten Fernwirkungen stets diese eine wichtige Function Ω der Differenzen aller Paare gleichnamiger Coordinaten aller im System vorhandenen und wirkenden Monaden, welche als »Kräftefunction (resp. Potentialfunction) des ganzen Systemes in Bezug auf sich selbst« bezeichnet wird. Dieselbe ist insofern den Kräften übergeordnet, als ihr Begriff in seinem Inhalt das dem Begriffe der Kraft wesentliche Merkmal der Richtung nicht enthält, wogegen dieses Merkmal bei der analytisch durch Differentiation vollzogenen Subordination der verschiedenen Kräfte unter die eine Kräftefunction erst in den Begriff »der in Bezug auf eine bestimmte Richtung genommenen Derivirten der Kräftefunction« eingeführt wird.

Indem man unter der Voraussetzung der Existenz einer Kräftefunction die Differentialgleichung (7) integrirt, wobei nach der Formel

$$\Sigma m \int \frac{d^2s}{dt^2}\, ds = \Sigma m \int \frac{ds}{dt} \cdot \frac{d^2s}{dt^2}\, dt = \frac{1}{2} \Sigma m \left(\frac{ds}{dt}\right)^2 \tag{9}$$

die einer Monade m anhaftende »tangentiale Beschleunigung« sich zu ihrer »lebendigen Kraft« anhäuft, entsteht das Theorem der Erhaltung der Summe aller einem Monadensysteme eigenthümlichen lebendigen Kräfte in der bekannten Form:

$$\frac{1}{2} \Sigma m \left(\frac{ds}{dt}\right)^2 + \Omega = \text{const.} \tag{10}$$

Da nach dieser Auffassung die »lebendige Kraft« betrachtet wird als der analytische Ausdruck der Gesammtsumme der im Laufe einer endlichen Zeitstrecke von denjenigen Kraftcomponenten allein geleisteten Arbeiten, welche in den jedesmaligen Richtungen der Tangenten der Bahncurven der Monaden beschleunigend wirken, so ist es klar, dass sie als »Summe der halben Producte der Massen der Monaden in die Quadrate ihrer Geschwindigkeiten« definirt werden muss. In Rücksicht auf ihre Entstehung könnte man sie auch die »tangentiale Energie der Bewegung« nennen.

§ 7. Ist nun ihrer naturwahren Auffassung gemäss die »lebendige Kraft« einer Monade das endliche Ergebniss der Anhäufung der in der Richtung der Tangente ihrer Bahn wirkenden Kraftcomponente, so muss man bei der absoluten Coordination der beiden Componenten

$$m\,\frac{d^2s}{dt^2} \qquad \text{und} \qquad m\,\frac{1}{\rho}\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 \tag{11}$$

die man »bewegende Kraft« und »Centrifugalkraft« nennt, nach einem endlichen Ergebniss der Anhäufung der augenblicklichen Werthe der Centrifugalkraft einer Monade suchen und eine solche (kinctische) Function der »lebendigen Kraft« einer Monade coordinirt zur Seite stellen. Man kann den gesuchten allein von der wirklichen Bewegung abhängigen Ausdruck als »centrifugale Energie der Bewegung« oder auch als deren »normale Energie« bezeichnen; wir wollen sie am liebsten »Spannkraft« nennen und ihren analytischen Ausdruck zu bestimmen suchen.

Die Gleichung (6b), mit dem Bahnelement ds multiplicirt, giebt die mit (7) corresponirende Differentialgleichung:

$$m\,\frac{1}{\rho}\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 ds = \left(X.\rho\,\frac{d^2x}{ds^2} + Y.\rho\,\frac{d^2y}{ds^2} + Z.\rho\,\frac{d^2z}{ds^2}\right) ds \tag{11}$$

Durch Division ihrer linken Seite mit dem Zeitelement dt erhält man nach (3) das Product der Centrifugalkraft einer Monade in ihre Geschwindigkeit:

$$m\,\frac{1}{\rho}\left(\frac{ds}{dt}\right)^3 = m\left(\frac{ds}{dt}\right)^3 \sqrt{\left(\frac{d^2x}{ds^2}\right)^2 + \left(\frac{d^2y}{ds^2}\right)^2 + \left(\frac{d^2z}{ds^2}\right)^2} \tag{12}$$

welchen Ausdruck wir, wie in (9), einer Integration unterworfen denken müssen, die aber vorher eine Transformation erfordert. Hier gelten die Ortsbestimmungsstücke x, y, z, s als Functionen der Zeit; nichts also ist natürlicher, als alle Differentiationen einzig nach der Zeit vollzogen anzunehmen. Bezeichnen wir durch x', y', z' und s' die ersten, durch x'', y'', z'' und s'' die zweiten nach der Zeit genommenen Differentialquotienten jener Grössen, so hat man die Relationen:

$$s'^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2 \qquad\qquad s's'' = x'x'' + y'y'' + z'z'' \tag{13}$$

Während also die tangentiale Geschwindigkeit s' die Resultante dreier zu einander senkrechter Geschwindigkeiten x', y', z' ist, stellt sich die tangentiale Beschleunigung s'' dar als Summe der Projectionen dreier zu einander senkrechter Beschleunigungen x'', y'', z'', genommen auf die Richtung der Tangente, deren Richtungscosinus in Bezug auf die festen Axen jetzt werden:

$$\frac{dx}{ds} = \frac{x'}{s'} \qquad\qquad \frac{dy}{ds} = \frac{y'}{s'} \qquad\qquad \frac{dz}{ds} = \frac{z'}{s'} \tag{14}$$

Dagegen ist die resultirende Beschleunigung σ'', deren Componenten die zu einander senkrechten Beschleunigungen x'', y'', z'' sind, durch:

$$\sigma''^2 = x''^2 + y''^2 + z''^2$$

bestimmt. Nach den Regeln der Differentialrechnung wird:

$$\frac{d^2x}{ds^2} = \frac{s'x'' - x's''}{s'^3} = \frac{z'(z'x'' - x'z'') - y'(x'y'' - y'x'')}{s'^4}$$

Man erhält also das vollständige System:

$$(15)\quad \frac{d^2x}{ds^2} = \frac{z'y''' - y'z'''}{s'^4}, \quad \frac{d^2y}{ds^2} = \frac{x'z''' - z'x'''}{s'^4}, \quad \frac{d^2z}{ds^2} = \frac{y'x''' - x'y'''}{s'^4}$$

worin

$$(16)\quad x''' = y'z'' - z'y'', \quad y''' = z'x'' - x'z'', \quad z''' = x'y'' - y'x''$$

Gegeben durch die Formel (3), nimmt das Quadrat der Krümmung vermöge einer aus den Elementen der Determinantentheorie bekannten Transformation die definitive Form an:

$$(17)\quad \frac{1}{\rho^2} = \frac{1}{s'^6}\left\{(z'y''' - y'z''')^2 + (x'z''' - z'x''')^2 + (y'x''' - x'y''')^2\right\} = \frac{P^2}{s'^6}$$

wo

$$(18)\quad P^2 = x'''^2 + y'''^2 + z'''^2$$

So haben wir also, abgesehen von den Vorzeichen, für die Krümmung, den Krümmungsradius und den fraglichen Ausdruck (12) die Werthe:

$$(19)\quad a)\ \frac{1}{\rho} = \frac{P}{s'^3} \qquad b)\ \rho = \frac{s'^3}{P} \qquad c)\ m\,\frac{s'^3}{\rho} = mP$$

Aber der Umstand, dass der letzte Ausdruck (19c) eine **ganze** und nicht eine gebrochene Function der Geschwindigkeiten und Beschleunigungen ist, begünstigt den Versuch, aus ihm durch (partielle) Integration einen neuen Ausdruck abzuleiten, der nur die Coordinaten und Geschwindigkeiten enthalten soll.

Betrachtet man nur die eine Curve, welche in der yz-Ebene die Projection der wirklichen Bahn einer Monade darstellt, so hat man statt (19c) die einfachere Grösse:

$$mx''' = m(y'z'' - z'x'')$$

Zwar wird die Frage, ob sich von diesem Ausdrucke das Integral angeben lasse, durch die Variationsrechnung sofort verneint; allein diese Verneinung bedeutet nur die Unmöglichkeit, ihn unter Beibehaltung der **rechtwinkligen** Coordinaten **vollständig** zu integriren. Geht man dagegen zu Polarcoordinaten r und ϑ über und dies mittelst der Formeln:

$$y = r \cos \vartheta \qquad y' = r' \cos \vartheta - r \sin \vartheta \,.\, \vartheta'$$
$$z = r \sin \vartheta \qquad z' = r' \sin \vartheta + r \cos \vartheta \,.\, \vartheta'$$

$$y'' = r'' \cos \vartheta - 2r' \sin \vartheta \,.\, \vartheta' - r (\cos \vartheta \,.\, \vartheta'^2 + \sin \vartheta \,.\, \vartheta'')$$
$$z'' = r'' \sin \vartheta + 2r' \cos \vartheta \,.\, \vartheta' + r (\cos \vartheta \,.\, \vartheta'' - \sin \vartheta \,.\, \vartheta'^2)$$

so ergiebt sich nach einigen Reductionen:

$$mx''' = m \left\{(2r'^2 - rr'') \vartheta' + rr'\vartheta'' + r^2 \,.\, \vartheta'^3\right\}$$

Man sieht, dass dieser Ausdruck allerdings nur die Theile des Differentialquotienten der von den Geschwindigkeiten abhängenden Function

$$g = mrr'\vartheta' \tag{20a}$$

enthält, welche man in der That am ehesten durch partielle Integration zu gewinnen versucht sein möchte. Nun hat man für die Winkelgeschwindigkeit ϑ', mit welcher der Radius vector r der Monade um den einen festen Endpunct das Winkelelement $d\vartheta$ beschreibt und ebenso für die lineare Geschwindigkeit r', mit welcher die Monade ihren Abstand vom Coordinatenmittelpuncte um die Strecke dr ändert, ihrem Begriffe nach die Formeln:

$$d\vartheta = \vartheta' \,.\, dt \qquad dr = r' \,.\, dt$$

Demnach kann man die Grösse (20a) besser in der Form betrachten:

$$g = m \frac{rdr \,.\, \vartheta'^2}{\vartheta' \,.\, dt} = m\vartheta'^2 r \,.\, \frac{dr}{d\vartheta} \tag{20b}$$

Vornehmlich ist es dieser Ansdruck, der nnter dem Namen »centrifugale Energie« oder »Spannkraft« der »lebendigen Kraft« der Bewegung einer Monade zur Seite gestellt zu werden verdient. Da nun die Grösse $m\vartheta'^2 r$ die Centrifugalkraft einer Monade mit der Masse m darstellt, wenn sie sich anf einem Kreise mit dem Radius r mit der Winkelgeschwindigkeit ϑ' bewegt, da ferner der Ausdruck $m\vartheta'^2 r \,.\, dr$ gewöhnlich als die wirkliche Arbeit der Centrifugalkraft auch im Falle einer nicht genau kreisförmigen Bewegung betrachtet wird, so muss man eingestehen, dass der gewissermassen als Differential-Quotient auftretende Ausdruck g (20b) eine reale Bedeutung hat und dass eine eben solche auch dem Ausdrucke (19c) zukommt. Man kann eine Grösse dieser Art gewissermassen als die Geschwindigkeit betrachten, mit welcher die Centrifugalkraft in ihrer eignen Richtung Arbeit leistet, indem sie, einer anziehenden Kraft entgegenwirkend, ihren Angriffspunkt nach der convexen Seite seiner Bahn hinausdrängt. Um der Einfachheit des Ausdrucks willen mag im Folgenden die öfter wiederkehrende Benennung »Centrifugalkräfte-Arbeit« in diesem genaueren Sinne gedeutet werden.

Nun haben wir nach (15), (18) und (19b) für die Richtungscosinus (56) der Hauptnormale der Bahncnrve einer Monade die Werthe

$$(20)\quad \rho\,\frac{d^2x}{ds^2} = \frac{z'y''' - y'z'''}{s'P} \qquad \rho\,\frac{d^2y}{ds^2} = \frac{x'z''' - z'x'''}{s'P} \qquad \rho\,\frac{d^2z}{ds^2} = \frac{y'x''' - x'y'''}{s'P}$$

wonach die mit der Grösse (19c) gleichwerthige, durch das Zeitelement dt dividirte rechte Seite der Gleichung (11), d. h. das »Product der Geschwindigkeit der Monade in die in der Richtung der Hauptnormale der Bahn wirkende Kraftcomponente«, nämlich

$$(21a)\qquad R = \rho\,(X\,.\,\frac{d^2x}{ds^2} + Y\,.\,\frac{d^2y}{ds^2} + Z\,.\,\frac{d^2z}{ds^2})\,s'$$

die Form erhält:

$$(21b)\qquad R = \frac{1}{P}\left\{x'''\,(y'Z - z'Y) + y'''\,(z'X - x'Z) + z'''\,(x'Y - y'X)\right\}$$

Diesem Ausdrucke gleichwerthig während der Bewegung ist die Grösse:

$$(22)\qquad mP = m\sqrt{x'''^2 + y'''^2 + z'''^2} = \frac{m\,(x'''^2 + y'''^2 + z'''^2)}{P}$$

Angesichts dieser Formeln aher sind wir gezwungen, nicht die Arbeitsgeschwindigkeit der (resultirenden) Centrifugalkraft selhst, sondern vielmehr die Arheitsgeschwindigkeiten der Componenten der Centrifugalkraft oder, was der Mechanik wie der Analysis als gleich gilt, die componirenden Arheitsgeschwindigkeiten der Centrifugalkraft zu nntersuchen, welche in den drei auf einander senkrechten festen Ebenen der yz, zx, xy herrschen, elementare Componenten, welche die Werthe

$$(23)\qquad mx'''dt \quad , \quad my'''dt \quad , \quad mz'''dt$$

hesitzen und, wie man aus den Formeln (16) ersieht, nur dann verschwinden, wenn die Beschlennigungen den Geschwindigkeiten proportional sind.

Die Coefficienten, welche in dem Ausdruck (21 h) die aus den Kräften und Geschwindigkciten gebildeten Determinanten hehaften, bedeuten übrigens nichts anderes, als die Cosinus der Winkel, welche die Normale auf der Schmiegungsehene der Bahncurve mit den festen Axen hildet. Der erste jener Cosinus (5c), nämlich

$$\rho\,(\frac{dy}{ds}\,\frac{d^2z}{ds^2} - \frac{dz}{ds}\,\frac{d^2y}{ds^2})$$

geht nach Einsetzung der Werthe (14, 15) üher in:

$$\frac{y'\,(y'x''' - x'y''') - z'\,(x'z''' - z'x''')}{s'^2P} = \frac{x'''\,(x'^2 + y'^2 + z'^2)}{s'^2P}$$

So bat man also für jene drei Cosinus (6c) die Werthe:

$$\frac{x'''}{P} \quad , \quad \frac{y'''}{P} \quad , \quad \frac{z'''}{P} \tag{24}$$

Demnach ist der Ausdruck R (21b) nichts anderes als die Summe der Projectionen der drei Determinanten

$$(y'Z - z'Y) \quad , \quad (z'X - x'Z) \quad , \quad (x'Y - y'X) \tag{25}$$

auf die hewegliche Sebmiegungsebene der Bahncnrve, welche letztere Ebene das eigentliche Wirkungsgehiet der auf Entfernung der Monade binarbeitenden Centrifugalkraft ist. Mit dem Zeitelement multiplicirt, repräsentiren uns die Determinanten (25) gewisse in den festen Ebenen der yz, zx, xy stattfindende elementare Arbeitsleistungen, welche mit den Grössen (23) combinirt die Gleichungen ergeben:

$$\begin{aligned} m(y'z'' - z'y'') &= y'Z - z'Y \\ m(z'x'' - x'z'') &= z'X - x'Z \\ m(x'y'' - y'x'') &= x'Y - y'X \end{aligned} \tag{26}$$

Zwar hätten sich dieselben auch ohne die im Vorangegangenen entwickelten Beweggründe aus den Differentialgleichungen (1) böchst einfach bilden lassen; aber so hat sich nur um so dringender die Nothwendigkeit ergeben, dass grade sie der Untersuchung über die mechaniscbe Arbeit der in einem Massensysteme wirkenden Centrifugalkräfte zu Grunde gelegt werden müssen.

§ 8. Vermöge ibrer Entstehung sind also die beiden coordinirten, rein von der wirklichen Bewegung abhängigen Energie-Grössen: »lebendige Kraft« f und »Spannkraft« g einer Monade durcb die Differentialausdrücke dargestellt:

$$\text{a)}\quad f = \frac{mv^2}{2} \qquad \text{b)}\quad g = m\theta^2 r \, . \, \frac{dr}{d\upsilon} \tag{27}$$

wenn v die lineare, θ die anguläre Geschwindigkeit einer Monade, r ihren Abstand von einem Centrum bedeutet, um welches die Bewegung, einer um die Winkelelemente $d\upsilon$ fortschreitenden Rotation vergleicbbar, in einer Curve von endlicher Krümmung erfolgt. In dem Falle, dass ein massiver Punkt durch einen ausdehnsamen Faden an ein (festes oder bewegliches) Centrum gebunden ist und um dieses etwa als Pendel eine schwingende Bewegung in einer nahezu kreisförmigen Bahn vollziebt, wird man mit ziemlicher Annäberung die jedesmalige Länge des Fadens, die sich durch den einer veränderlichen beschleunigenden Kraft ausgesetzten schweren Punkt innerbalb sehr enger Grenzen abweebselnd verlängert und verkürzt, als den periodisch veränderlicben Krümmungsradius der Bahn betrachten können. Man ersieht nun aus dem Werthe (27b), dass die Spannkraft einer Monade im Gegensatz zu ihrer lebendigen Kraft einen Wechsel ihres

Vorzeichens oder eine Veränderung ihres Sinnes erleiden kann, wenn sie bei fortgesetztem Umschwung um eine Axe ihren Abstand von dieser vergrössert oder vermindert nnd dass sie so lange den Werth Null besitzen müsste, als dieser Abstand sicb (bei vollkommen kreisförmiger Bewegung) nicht ändert. Demnacb steht zu erwarten, dass für die Dynamik der Systeme von Stofftheilcben ein gewisses Integralgesetz existiren müsse, welches die Werthveränderungen ihrer Spannkräfte lediglicb von denjenigen ibrer relativen Coordinaten abbängig macht und welches dem Integraltheoreme von der Erhaltung der lebendigen Kräfte sich als eine wesentlich auf die Stabilität der Systeme gehende Ergänzung zur Seite stellen möchte.

Das Ziel dieser Untersucbungen wird also vornehmlicb darin bestehen, ein Gesetz zu bestimmen, welcbes die »Erbaltung« der »Spannkräfte« in demselben Sinne gewährleistet, wie es das bekannte dynamische Fundamentaltbeorem der »Erhaltung« der »lebendigen Kräfte« für eine andere Gattung von Arbeitsleistungen thnt, so zwar, dass erst der Complex dieser beiden Theoreme das »Gesetz der Erhaltung der Energie« in einer mathematischen Form ausdrückt, welche alle Ursachen der Veränderung mechanischer Bewegungsvorgänge umfasst. Allein, wenn aucb nicht an dem Dasein des gesuchten Integraltheoremes gezweifelt werden darf, muss man dennocb, des Umstandes eingedenk, dass das Theorem der lebendigen Kräfte seine G i l t i g k e i t s b e d i n g u n g e n sogar v e r l a n g t und nicht etwa unziemlich mit solcben bescbwert ist, mit vollstem Recbt vermuthen, dass aucb das Gesetz der Erhaltung der centrifugalen Energie dergleichen fordern werde. Es wird also unsere zweite Hauptaufgabe darin liegen, der Analysis die natürlichen V o r b e d i n g u n g e n abzugewinnen, w e l c h e n d i e K r ä f t e s e l b s t g e n ü g e n m ü s s e n, n m e i n e d a u e r n d e V e r k n ü p f u n g d e r B e w e g u n g e n d e r M a s s e n p u n c t e e i n e s S y s t e m e s z u v e r b ü r g e n.

Zweites Capitel.

Die Arten und die Bestimmungsstücke der Bewegung für ein System von Monaden, chemischen Atomen, chemischen Molecülen.

§. 9. Die allgemeinen Resultate der Mechanik des Himmels und der Erde verneinen die stoffliche Verschiedenheit der kleinsten denkbaren Theilchen der uranfänglichen Materie. Seiner Hauptaufgabe, aus dem Unterschiedslosen das Unterschiedene zu construiren, sich bewusst, hat der Verstand unter den Möglichkeiten die Nothwendigkeiten zu erkennen. Aber wir erkennen:

1. die Möglichkeit starrer, d. h. in der Weise unveränderlicher Systeme von Monaden, dass die Entfernungen je zweier als Puncte gedachter Monaden, ebenso die Winkel, welche je zwei Monadenabstände in dem System mit einander bilden, im Laufe der Zeit sich nicht ändern, so dass das ganze in der Zeit entstandene Gebilde unveränderliche Eigenschaften bewahrt vermöge der Grösse seines stofflichen Gehalts und der Art der Stoffvertheilung;

2. die Möglichkeit nicht-starrer, d. h. in dem Sinne elastischer Systeme von Monaden, dass die Längen und Richtungsunterschiede der Monadenabstände veränderlich sind, wesshalb die auf der räumlichen Anordnung seiner Theile beruhenden mechanischen Eigenschaften des Systems veränderlich werden müssen. Es erweitert sich diese Vorstellung sofort zu derjenigen des Daseins nicht-starrer Systeme von starren Monadensystemen.

Nun aber sind die Grenzen des Verstandes, als eines natürlichen Wesens, nicht weiter als die der Natur. Folglich besitzen diese durch den Verstand als möglich erkannten Gebilde Wirklichkeit, wenn deren hinreichende und nothwendige Bedingungen erfüllt sind. Die vorhandenen Namen adoptirend, geben wir dann die theoretischen Definitionen:

a) »Chemisches Atom« ist ein starres, stetiges (auf äusserst geringe Masse und äusserst geringe Dimensionen beschränktes) System einer unangebbaren Anzahl unterschiedsloser Monaden.

b) »Chemisches Molecül« ist ein nicht-starres, nichtstetiges System einer angebbaren (weil eindeutig definirten) Anzahl gleichartiger oder verschiedenartiger chemischer Atome, welches der mathematisch zu formulirenden Beschränkung unterworfen ist, dass während der Zeit seines Bestehens periodische Veränderungen der Werthe der Bestimmungsstücke der relativen Lage seiner einzelnen Atome innerhalb bestimmter Grenzen erfolgen, die zugleich die wesentliche, d. h. hinreichende, aber auch nothwendige Bedingung seines Bestehens während einer gewissen Zeitstrecke sind.

Mit Bedacht auf die Möglichkeit, dass noch isolirte Monaden, welche bei der Verdichtung der Urmaterie zu chemischen Atomen als Rest zurückgeblieben sind, im Raume existiren und als solche uns höchst wahrscheinlich den »Lichtäther« repräsentiren, definiren wir endlich:

c. »Ein sinnlich wahrnehmbarer Körper« ist ein nicht-starres, nicht-stetiges System einer unangebbaren Anzahl gleichartiger oder verschiedenartiger, mit einer unangebbaren Anzahl unterschiedsloser Monaden oder Restpuncte untermischter chemischer Molecüle, deren Verband durch Gleichungen auszusprechen ist, deren Form den Aggregatzustand entscheidet.

Diese unsere theoretischen Definitionen, für uns Princip der Deduction, die nach Vermehrung des Erklärten strebt, sind gleichen Sinnes mit den empirischen Definitionen, dem Resultat der Induction, die nach Verminderung des Unerklärten ringt. Sie aber lauten:

a') »Chemisches Atom« ist diejenige kleinste, bisher noch unge-

theilte Stoffmenge, welche selbständig in chemische Verbindungen eintreten oder aus ihnen austreten, kann.

b') »Chemisches Molecül ist diejenige kleinste, in Wirklichkeit theilbare Stoffmenge, welche bei chemischen Vorgängen, eines selbständigen Auftretens fähig, in Wirkung tritt.

Aber diese empirischen Definitionen entsprechen nicht dem Character der logisch-deductiven Methode, weil sie zusammengesetztere Begriffe (chem. Verbindung, chem. Vorgang) für ihre Deutlichkeit in Anspruch nehmen. Unsere theoretischen, auf die Grundbegriffe der Geometrie — Entfernung und Winkel — gestützten Definitionen lassen sich durch apagagischen Beweis, wie folgt, erhärten:

Wird die Realität des Atomes angenommen, so ist es entweder eine Monade oder ein System von Monaden. Wäre nun, indem eine stoffliche Verschiedenheit der Monaden undenkbar ist, das Atom nur Eine Monade, so könnte es keine Unterschiede in den Massen und Eigenschaften der Atome geben. Nun aber sind diese Unterschiede thatsächlich erwiesen. Folglich muss das Atom ein System von Monaden sein. Als solches ist das Atom entweder starr oder nicht-starr. Hätte das letztere Statt, so könnten die auf der relativen Anordnung seiner Theile beruhenden mechanischen Eigenschaften des Atomes nicht unveränderlich sein. Nun aber spricht die Erfahrung für die Unveränderlichkeit derselben. Folglich muss das Atom als starres Monadensystem betrachtet werden. Als solches ist es entweder ein stetiges oder ein nicht-stetiges System. Wäre das letztere der Fall, so müssten die unstetig und gegen einander unveränderlich vertheilten Monaden des Atomes veränderliche Kräfte gegen einander ausüben, damit diese die veränderlichen Centrifugalkräfte genau im Gleichgewichte halten, welche bei der bald rascheren bald langsameren Bewegung jener auf Bahnen von veränderlicher Krümmung entstehen und eine Veränderung ihrer räumlichen Anordnung zu bewirken streben. Aber jene Forderung könnte durch keine mechanische Kraft erfüllt werden. Folglich muss das Atom auch als ein stetiges oder undurchdringliches Monadensystem betrachtet werden.

Man braucht das sog. Element-Atom nicht mit dem Dinge, das hier »Atom« genannt ist, zu identificiren; es genügt, unter dem Atom ein zusammengesetztes Ding zu verstehen, dessen totale Unveränderlichkeit als Grund der partiellen Unveränderlichkeit der Körperwelt vorauszusetzen ist.

Auch die einzelnen Merkmale in unserer theoretischen Definition des »Molecüles,« die wir zu den entsprechenden Merkmalen des »Atomes« in contradictorischen Gegensatz stellten, liessen sich durch indirecte Beweisführung erschliessen.

Es sind jedoch viel weniger empirische Rücksichten, als theoretische Betrachtungen über den einem Molecüle nothwendig eigenthümlichen sta-

tionären inneren Bewegungszustand, die jene mechanisch-geometrische Definition verlangten. Da nämlich das kleinste, ihr noch gleichartige Theilchen einer chemischen Verbindung als eine geometrische Configuration der Massenmittelpuncte und der Hauptträgheitsaxen gleichartiger oder verschiedenartiger Atome gedacht werden muss, da ferner jede Umsetzung, jeder Austausch der Bestandtheile zwischen zwei oder mehr Atomensystemen nur das Resultat stetiger Veränderungen sowohl der Abstände der Massenmittelpuncte als der Richtungsunterschiede der Hauptaxen der Atome selbst sein kann, wird es in dem beschränkten Falle der Statik chemischer Verbindungen die Aufgabe der Analysis, die besonderen Bedingungen zu bestimmen, unter denen für diese im Allgemeinen als Function der Zeit gedachten Abstände (und Winkel) Werthegrenzen bestehen können, innerhalb deren dann die Werthe jener Functionen um gewisse Mittelwerthe periodisch schwanken müssen, nicht nur ohne Schaden für den beharrlichen Zusammenhang des Atomensystemes, sondern auch ohne den Nachtheil der Aufhebung der Möglichkeit der Lösung des Verbandes der Atome, während ausserhalb solcher Grenzen auf der einen Seite die Festigkeit des Zusammenhanges, auf der anderen die Leichtigkeit der Trennung vermindert würde.

Indem wir also die Statik der Molecüle nur als einen besonderen Fall ihrer Dynamik betrachten, gehen wir von der Voraussetzung aus, dass relative Bewegungen seiner Bestandtheile zum Wesen eines chemischen Molecüles nothwendig gehören und lassen die Möglichkeit gelten, dass die ihm zu seiner Wesenerhaltung nothwendigen periodischen Veränderungen der Lagerung seiner Bestandtheile durch äussere Umstände, (etwa durch Zusammenstösse der Molecüle, durch Wärmezufuhr) beschleunigt oder gar auf andere Mittelwerthe gebracht werden. Indem wir aber unter der Unstetigkeit eines Molecüles die Unmöglichkeit verstehen, von einer Monade eines Atomes zu einer Monade eines anderen Atomes desselben Molecüles in Gedanken auf einer beliebigen Curve zu gehen, schliessen wir aus unseren Gedanken den Fall aus, dass in einem Molecüle immer ein Atom auf der Oberfläche eines anderen oder auf denen mehrerer anderer gleite oder rolle, eine Bewegungsart, welche trotz der Nichtstarrheit des Molecüles dennoch die Möglichkeit bieten würde, von einem Atome zu einem anderen auf einem Wege überzugehen, welcher den von ihrer Gesammtheit erfüllten Theil des Raumes nicht verlässt. Wir setzen zugleich voraus, dass die Dimensionen von solchen wirklichen Atomen zu den Abständen ihrer Massencentra, wenn sie zu einem Molecül zusammentreten, in Verhältnissen stehen, die durch endliche Zahlen gegeben sind.

Wir betrachten also bis auf Weiteres das »Molecül« in seinem übergeordneten Begriff »Atomensystem« und erwarten, bis die Analysis das endgiltige Endscheidungswort über die Bedingungen gesprochen hat, welche gewisse zu dem allgemeinen Begriffe des Atomensystemes hinzutretende Merkmale formuliren und dadurch das Atomensystem zu dem besonderen

Begriffe eines in sich geschlossenen chemischen Molecüles determiniren. Dasselbe gelte von der mechanistischen Begriffsbestimmung eines »sinnlich wahrnehmbaren Körpers« in Bezug auf seinen Aggregatzustand.

Nachdem der Inhalt des Begriffs des chemischen Atomes durch den Beweis der Unmöglichkeit oder Naturwidrigkeit des einen von zwei sich ausschliessenden Fällen festgestellt ist, sind die Mittel der Theilung des Umfangs des Begriffes des Atomes anzugeben. Die Verschiedenartigkeit zweier räumlich getrennter Atome kann, in Consequenz der gegebenen Definition, ihren Grund in nichts Anderem finden, als erstens in einer Ungleichheit der Anzahlen von materiellen Monaden, welche beide Atome zusammensetzen, Anzahlen, die beiderseits unangebbar sind, deren Verhältnisse jedoch durch die gewöhnlich »Atomgewichte« genannten Proportionszahlen gegeben sind; denn das Verhältniss der Gewichte ist auch dasjenige der Massen. Ueber die Natur dieser Proportionszahlen lässt sich a priori feststellen, dass sie als Quotienten reeller positiver ganzer Zahlen nichts anderes sein können, als reelle positive, rationale, ganze oder gebrochene Zahlen. Zweitens kann und muss die Verschiedenartigkeit zweier chemischer Atome durch die besondere Anordnung der unterschiedslosen Bestandtheile derselben begründet sein. Bei der nothgedrungenen Undurchdringlichkeit der chemischen Atome giebt es keine Möglichkeit eines Unterschiedes in dem Gesetze der Vertheilung der Masse eines Atomes, d. h. keine Möglichkeit einer Veränderung der Dichte des Atomes für verschiedene Orte innerhalb seiner geschlossenen Oberfläche. Denn die Annahme dieser Möglichkeit würde einen Widerspruch gegen den Begriff der Monade enthalten. Wohl aber besteht die Möglichkeit eines Unterschiedes in der geometrischen Natur der Begrenzungsflächen zweier Atome. Aber wenn auch die Gestalt zweier Atome verschieden sein kann, so müssen sie dennoch beide dieselbe Dichtigkeit besitzen, d. h. gleiche Raumtheile, die, im Innern desselben Atomes gedacht, dieselbe Menge von Monaden enthalten, müssen auch dieselbe Stoffmasse einschliessen, wenn man sie sich in je zwei beliebigen Atomen vorstellt. Wir gelangen so durch reines Denken zu der Erkenntniss, »dass alle chemischen Atome, so verschiedenartig sie auch gestaltet sein mögen, eine und dieselbe Dichtigkeit besitzen«.

Bei der Stetigkeit eines chemischen Atomes und bei seiner ideellen Theilbarkeit ist es aber nichts weniger als widersinnig, sowohl durch seine Masse, als über seine Oberfläche Integrationen zu vollziehen. Derartige durch den von einem Atom ausgefüllten Theil des Raumes erstreckte Integrale sind die Masse eines Atomes und seine Trägheitsmomente in Bezug auf Linien, die dasselbe durchdringen oder nicht durchdringen.

Die Reihe der Bedingungen der Gleichartigkeit zweier chemischer Atome beginnt also mit der Gleichheit ihrer Massen und der respectiven Gleichheit des grössten, des kleinsten und des mittleren ihrer Hauptträg-

heitsmomente für ihre Massenmittelpuncte, wobei es sich von selbst versteht, dass für jedes Atom die Summe der beiden kleineren dieser Trägheitsmomente grösser als das grösste ist. In der That, zwei starre Monadensysteme, deren Masse gleich ist, während die drei Hauptträgheitsmomente des einen den entsprechenden des andern gleich sind, werden, wofern sie sich einmal in demselben Bewegungszustand befanden, unter dem Einfluss derselben Kräfte und derselben Kräftepaare genau dieselben Veränderungen ihrer Bewegungen erfahren und, wenn sie in gleichen Umgebungen sich befinden, genau dieselben Veränderungen in dem Bewegungszustande derselben hervorrufen, so dass in beiden Fällen, bei der Gleichheit der fortgepflanzten Wirkungen, genau derselbe Eindruck auf ferne Orte, wo ihre Wirkung aufgenommen wird, also auch auf unsere Sinnesorgane, erfolgt. Man darf also von der Figur eines chemischen Atomes, d. h. von der geometrischen Natur seiner Begrenzungsfläche unter allen Umständen abstrahiren und die hauptsächlichste Bedingung der Gleichartigkeit zweier Atome neben der Gleichheit ihrer Massen dahin festsetzen, dass ihre beiderseitigen »Centralellipsoide« congruent sein müssen, wenn man die willkürliche Linie, welche die Dimensionen, nicht aber die Halbaxenverhältnisse des *ellipsoide central* von Poinsot bestimmt, für beide Atome der Längeneinheit gleichsetzt.

§ 10. Wir gehen dazu über, die allgemeinsten Möglichkeiten bei der Bewegung eines Systemes von Monaden und Atomen zu erfinden, um später aus ihnen durch strenge analytische Begründung die Nothwendigkeiten zu erschliessen. Es handelt sich zunächst um die vorstellungsmässige Erfindung, dann um die gesetzmässige Bestimmung aller denkbaren Arten von Bewegungsvorgängen und um die Bestimmung aller denkbaren Verbindungen derselben, die wir von jeder Hypothese unabhängig vollziehen können. Um eine klare Vorstellung von der Translation einer Monade im Raume zu haben, genügt es, sich als ihren Weg eine stetige, niemals verzweigte Curve doppelter Krümmung zu denken. Dasselbe gilt für die räumliche Translation des Massenmittelpunctes eines chemischen Atomes, welcher wegen der Definition des Atomes seine Lage innerhalb desselben in keiner Weise ändert. Gleichfalls vermöge seiner Definition besitzt jedes chemische Atom in sich ein System von drei auf einander senkrechten, innerhalb seiner selbst unbeweglichen Hauptträgheitsaxen, welche, im Massenmittelpuncte desselben sich durchschneidend, im absoluten Raume beweglich angenommen werden müssen. Diese Vorstellung kommt überein mit derjenigen der componirenden Rotationen eines chemischen Atomes um seine einzelnen Hauptträgheitsaxen. In diesem Falle lässt sich für eine dieser Axen von vorn herein bestimmen, dass die in ihrer Vereinzelung gedachten Monaden des Atomes kreisförmige Bahnen von theils gleichen, theils verschiedenen Radien in Ebenen beschreiben, die auf der Rotationsaxe senkrecht stehen. Dies gilt für jedes einzelne Zeit-

element während der Bewegung. Dabei erzeugt die Drehungsaxe, zwar im Atome unbeweglich, aber mit ihm beweglich, durch ihre Lagenveränderung im Raume eine gradlinige Oberfläche, die in eine Kegelfläche übergeht, wenn der Massenmittelpunct des Atomes in Ruhe bleibt. Bestehen gleichzeitig drei derartige Rotationen, jede in Bezug auf eine im Atome unbewegliche Hauptträgheitsaxe, so existirt, wie der französische Geometer Poinsot durch einfache, elegante synthetische Betrachtungen nachgewiesen hat, eine »augenblickliche Drehungsaxe«, welche aber nicht nur im absoluten Raume, sondern auch innerhalb des Atomes selbst beweglich ist. Dann müssen wir die sehr zusammengesetzte Vorstellung durchdringen, dass die einzelnen Monaden eines Atomes sich für jeden Augenblick in kreisförmigen Bahnen theils gleicher, theils verschiedener Radien in Ebenen bewegen, die auf der augenblicklichen Rotationsaxe des Atomes senkrecht stehen, welche Linie aber ihrerseits im Atome eine Kegelfläche, eine gradlinige Oberfläche im Raume beschreibt. Dadurch ist die Vorstellung der Rotation eines chemischen Atomes um seine drei in ihm festen, zu einander senkrechten Hauptträgheitsaxen aufgeklärt.

Denken wir uns die Theile eines Monadensystemes in Bewegung, erfassen während derselben einen Augenblick, in welchem das System dieselbe Anordnung seiner Bestandtheile behält, so können wir den Massenmittelpunct des Monadensystemes für diesen Augenblick denken und mittelst der bekannten statischen Formeln bestimmen. Einen Augenblick später hat die geometrische Configuration der Monaden des Systemes sich geändert, aber es entspricht auch diesem Augenblick ein einziger, vollkommen bestimmter Massenmittelpunct. Auf diese Art erfassen wir den Begriff des »augenblicklichen Massenmittelpunctes eines nicht-starren Monadensystemes«, der nicht nur seine Lage in Bezug auf die Orte der einzelnen Monaden des Systemes ändert, sondern auch im absoluten Raume seinen Ort verlegt. Jedoch gilt dabei die Beschränkung, dass dieser augenblickliche Massenmittelpunct eines Monadensystemes niemals einen Ort ausserhalb des grössten Polyeders einnehmen kann, welches sich ergiebt, indem man sich durch je drei Monaden des Systemes Ebenen gelegt denkt. Um in dem allgemeineren Falle eines nicht-starren Systemes von Atomen den augenblicklichen Massenmittelpunct desselben zu bestimmen, ist es zuerst, wie sich leicht beweisen lässt, erlaubt, die Massen der einzelnen Atome in ihren respectiven Massenmittelpuncten vereinigt anzunehmen, und darauf nöthig, die Bestimmungsstücke des augenblicklichen Massenmittelpunctes dieses Systemes beweglicher Massenmittelpuncte nach den statischen Formeln zu berechnen. Ueber die absolute Translation des augenblicklichen Massenmittelpunctes eines (etwa noch isolirte Aethermonaden enthaltenden) Systemes von Atomen lässt sich im Allgemeinen sagen, dass dieser Punct in einer stetigen, niemals verzweigten Curve doppelter Krümmung sich bewegen muss. Denken wir uns ein Atomensystem, d. h. ein

nicht starres System von starren getrennten Monadensystemen in Bewegung und erfassen während derselben einen Augenblick, wo sowohl die Abstände der Massenmittelpuncte der einzelnen Atome als die Winkel, welche die Hauptträgheitsaxen eines Atomes mit denen eines anderen machen, feste Werthe besitzen und denken uns dazu die Monaden eines jeden Atomes in ihrer Vereinzelung, so existirt für diesen Augenblick in dem Systeme von Monaden ein System von drei Hauptträgheitsaxen, die senkrecht auf einander sich in dem augenblicklichen Massenmittelpuncte desselben durchschneiden. Wir können die Richtungen dieser Axen sowohl als die Werthe der Trägheitsmomente in Bezug auf dieselben nach bekannten Vorschriften und Gleichungen bestimmt denken. Einen Augenblick später ist die gegenseitige räumliche Anordnung der vereinzelt gedachten Monaden des Atomensystemes insofern zum Theil verändert werden, als die Massenmittelpuncte der Atome andere Orte und deren Hauptträgheitsaxen andere Richtungen eingenommen haben. Aber auch für diesen Zeitpunct lässt sich dasselbe leisten, wobei wir jedoch bedenken müssen, dass der augenblickliche Massenmittelpunct des ganzen Systemes sich um eine unendlich kleine Strecke von seiner ersten Lage im Systeme wie im Raume verschoben hat und die für diesen zweiten, dem ersten unendlich nahen Zeitpunct bestehenden Hauptträgheitsaxen des ganzen Systemes Richtungen im Systeme wie im Raume angenommen haben, die sich von den erst betrachteten um ein unendlich Kleines unterscheiden. So erfassen wir die zu dem Begriff des augenblicklichen Massenmittelpunctes eines Systemes von Monaden und Atomen nothwendig hinzugehörenden Begriffe der »augenblicklichen Hauptträgheitsaxen« und der »augenblicklichen Hauptträgheitsmomente« eines solchen Systemes, die wir uns in der Zeit, jene stetig beweglich und diese stetig veränderlich, zu denken haben. Aber wir erkennen zugleich, dass diese augenblicklichen Hauptträgheitsaxen eines nicht-starren Atomensystemes, welche stets von dem augeublicklichen Massenmittelpunct desselben ausgehen, nicht allein im absoluten Raume, sondern auch in dem Systeme selbst verschiedene Gattungen gradliniger Oberflächen während der Bewegung desselben erzeugen.

Um nun eine klare Vorstellung von der relativen Translation der Massenmittelpuncte der einzelnen Atome eines Systemes zu gewinnnen, denken wir die Orte dieser Puncte jederzeit in Bezug auf diejenigen drei Ebenen bestimmt, deren jede je zwei der augenblicklichen Hauptträgheitsaxen des Atomensystemes enthält, Ebenen, welche wir die »augenblicklichen Hauptträgheitsebenen« des Atomensystems nennen dürfen. Bestimmt durch seine Abstände von diesen Ebenen, bewegt sich im Innern des ganzen Systemes der Massenmittelpunct jedes Atomes in einer stetigen, niemals verzweigten Curve doppelter Krümmung. Auch die Richtungen der einzelnen Hauptträgheitsaxen eines Atomes beziehen wir mit Vortheil auf diejenigen der augenblicklichen Hauptträgheitsaxen des ganzen Systems. Schwierig

zu durchdringen, weil sehr zusammengesetzt, ist die Vorstellung der componirten Rotationen eines Atomensystemes um seine einzelnen augenblicklichen Hauptträgheitsaxen. Doch ist uns dabei die Vereinfachung gestattet, von der den einzelnen Atomen um ihre Hauptträgheitsaxen eigenen componirenden Rotationen abzusehen, so dass die etwas weniger zusammengesetzte Vorstellung eines um seine drei augenblicklichen Hauptträgheitsaxen zugleich rotirenden nicht-starren Monadensystemes zur Klarheit durchzubilden ist. In diesem Falle beschreiben bei einer componirenden Rotation um nur eine der drei augenblicklichen Hauptträgheitsaxen die Massenmittelpuncte der einzelnen Atome in jedem Zeitelement die Elemente kreisförmiger Bahnen in Ebenen, die auf der eben genannten Drehungsaxe senkrecht stehen, während diese selbst im Laufe einer endlichen Zeitstrecke sowohl in dem Systeme wie in dem Raume zwei von einander zu unterscheidende gradlinige Oberflächen erzeugt.

Letztes Glied in dieser Reihe von Vorstellungen ist die Vorstellung der Torsion der Massenmittelpuncte der einzelnen Atome eines Systemes um dessen augenblickliche Hauptträgheitsaxen. Denken wir uns nämlich die Rotation der Atommassenmittelpuncte um eine der augenblicklichen Hauptträgheitsaxen in der Weise, dass diese Puncte in der Ebene der beiden anderen Axen und in zu dieser parallelen Ebenen kreisförmige Bahnen mit Winkelgeschwindigkeiten beschreiben, die, stets als Functionen der Zeit gedacht, doch nicht für alle Atommassenmittelpuncte denselben Werth haben, so lässt sich eine mittlere Winkelgeschwindigkeit für alle Atommassenmittelpuncte denken, um welche die wirklichen Winkelgeschwindigkeiten dieser einzelnen Puncte periodisch herumschwanken.

Denken wir uns die wirkliche componirende Winkelgeschwindigkeit, welche ein Atommassenmittelpunct in Bezug auf eine jede der Hauptträgheitsaxen des Atomensystemes besitzt, auf diese Weise in zwei Theile zerlegt, so wollen wir für jede Componente denjenigen Theil, welcher allen Atomen des Systemes gemeinschaftlich ist, die »Rotationsgeschwindigkeit des ganzen Systemes in Bezug auf eine seiner augenblicklichen Hauptträgheitsaxen« nennen, den anderen Theil dagegen, der für jedes einzelne Atom ein besonderer sein kann, wollen wir als »Torsionsgeschwindigkeit der einzelnen Atome des Systemes um eine seiner Hauptträgheitsaxen« bezeichnen.

Um hiervon ein klares Vorstellungsbild im Geiste zu entwickeln, beschreiben wir die Bewegungsvorgänge in einem rotirenden und gleichzeitig in sich tordirten Cylinder. Wir denken uns einen sinnlich wahrnehmbaren Körper in der Gestalt eines graden Cylinders von kreisförmiger Basis durch unangebbar viele zu diesem Kreise parallele Ebenen in gleichen Abständen zerlegt in cylindrische Scheiben von so geringer Dicke, dass auf dieser Strecke immer nur ein Molecül enthalten sei, dessen Masse wir der Einfachheit wegen in seinem Massenmittelpunct concentrirt annehmen.

Wenn nun die Molecüle des Cylinders so vertheilt sind, dass in jeder Volumeneinheit dieselbe Stoffmenge, gleichartigen oder ungleichartigen chemischen Molecülen angehörig, sich befindet, so wird die eine der drei Hauptträgheitsaxen durch die Axe des Cylinders repräsentirt sein. Die beiden anderen, welchen gleiche Trägheitsmomente zukommen, werden in der Mitte der Axe auf dieser und zu einander senkrecht stehen und eine von ihnen wird beliebig festgelegt werden können. Wir denken uns nun den Vorgang der Rotation und Torsion des Cylinders um seine Axe in folgender Weise. Soll der Cylinder eine bestimmte Drehungsgeschwindigkeit bei unveränderter Anordnung seiner Elementar-Scheiben durch ein »treibendes Kräftepaar« — ein *couple d'impulsion* nach Poinsot's Ausdruck — erhalten, so muss dasselbe der bestimmten Drehungsgeschwindigkeit und dem Trägheitsmoment des Cylinders in Bezug auf seine Axe proportional sein. Durch ein solches Kräftepaar oder Drehungsmoment erhalten alle Elementarscheiben dieselbe Umdrehungsgeschwindigkeit, ja sogar, wenn sie in der That getrennt wären, würden sie grade durch die Uebereinstimmung ihrer Umdrehungen nach Richtung und Geschwindigkeit den Eindruck machen, dass sie ein grösseres, zusammenhängendes Ganze bilden. Dieser Eindruck würde bis zu einem gewissen Grade nicht beeinträchtigt werden, auch wenn zu dem ursprünglichen treib nden Kräftepaar, dessen Wirkung verharrt, so lange sie nicht durch Widerstandskräfte aufgehoben ist, für die einzelnen Elementarscheiben neue bald in demselben Sinne der Umdrehung, bald im entgegengesetzen Sinne beschleunigende Drehungsmomente hinzutreten. Die Wirkung derselben würde darin bestehen müssen, dass einzelne Elementarscheiben, in dem Sinne ihrer bisherigen Umdrehung beschleunigt, den gar nicht, weder in dem einen noch in dem anderen Sinne, beschleunigten Scheiben in einer gewissen Zeit um gewisse Winkel vorauseilen, während andere, die in dem ihrer bisherigen Drehung entgegengesetzten Sinne beschleunigt werden, während derselben Zeit um gewisse Winkel zurückbleiben. Man wird den mittleren Werth der den einzelnen Scheiben zukommenden Drehungsgeschwindigkeiten als die wirkliche Rotationsgeschwindigkeit von einer Entfernung aus betrachten dürfen, auf welche hin sich der Einfluss jener besonderen Verzögerungen und Beschleunigungen nicht erstreckt. Aber der Cylinder selbst wird durch diese eine Veränderung der Anordnung seiner Theile erfahren, indem er in sich »gewunden« oder, wenn wir so sagen dürfen, »in sich verdreht« wird. Desshalb glauben wir uns berechtigt, für eine solche in der Verschiedenheit der Winkelgeschwindigkeiten seiner Theile begründete »Verdrehung« eines Cylinders oder eines beliebig anders gestalteten Körpers den besonderen Namen »Torsion« zu gebrauchen, ein Begriff, der, obwohl durch diese Erläuterung schon erklärt, doch noch eine schärfere analytische und geometrische Bestimmung später zu erwarten hat.

§ 11. Wir formuliren jetzt die auf den Principien der Geometrie des

Raumes und der Statik beruhenden Relationen zwischen den Bestimmungsstücken eines Systems von Monaden nnd Atomen, die wir erst nach ihrer Reihenfolge namhaft machen. Indem wir die stetig an einander gehäuften Monaden eines chemischen Atomes als Massenelemente betrachten und als Differentiale schreiben, nennen wir

$$a_1, b_1, c_1$$

die auf das System der drei auf einander senkrechten Hauptträgheitsaxen des Atomes mit der Masse m_1 bezogenen unveränderlichen Coordinaten einer seiner Monaden dm_1, deren durch das Integralzeichen ausgedrückte Summe die Masse des Atomes giebt. Wir nennen zugleich

$$\alpha_1, \beta_1, \gamma_1; \alpha_1', \beta_1', \gamma_1'; \alpha_1'', \beta_1'', \gamma_1''$$

die Cosinus der von der Zeit abhängigen Winkel, welche die Axen der a_1, b_1, c_1, respective mit drei auf einander senkrechten festen Axen (der x, y, z) bilden. Zugleich betrachten wir

$$\xi_1, \eta_1, \zeta_1$$

als die Coordinaten derselben Monade dm_1, jedoch bezogen auf ein bewegliches, zu dem festen Axensystem paralleles, von dem Massenmittelpuucte des Atomes m_1 aus construirtes rechtwinkliges Axensystem. Wir bezeichnen durch

$$x_1, y_1, z_1$$

die auf dasselbe feste Axensystem bezogenen, jedoch von dem augenblicklichen Massenmittelpunct des Atomensystems aus gemessenen, von der Zeit abhängigen Coordinaten des Massenmittelpunctes des Atomes m_1 und durch

$$u_1, v_1, w_1;$$

die auf das System der drei zu einander senkrechten augenblicklichen Hauptträgheitsaxen des Atomensystemes bezogenen nnd von dem augenblicklichen Massenmittelpuncte desselben gerechneten, von der Zeit abhängigen Coordinaten des Massenmittelpunctes des Atomes m_1. Wir werden jedoch zu Gunsten der Einfachheit der Formeln die hierbei angehängten Zeigerzahlen gewöhnlich unterdrücken, wenn nicht die Möglichkeit eine Missverständnisses zu fürchten ist. Wir verstehen ferner unter

$$\alpha, \beta, \gamma; \alpha', \beta', \gamma'; \alpha'', \beta'', \gamma''$$

die Cosinus der von der Zeit abhängigen Winkel, welche die augenblicklichen Hauptträgheitsaxen des Atomensystems mit den festen Axen der x, y, z bilden. Endlich seien

$$A, B, C$$

die auf das feste Axensystem bezogenen, von der Zeit abhängigen Coordinaten des augenblicklichen Massenmittelpunctes des Atomensystemes. Ist dieses nicht nur aus beliebig vielen, beliebig gestalteten chemischen Atomen anf gewisse Weise zusammengesetzt, sondern enthält es auch noch eine unangebbare Anzahl unterschiedsloser Monaden, so genügt es, die Ausgedehntheit beliebig vieler chemischen Atome in Gedanken und in den Formeln

zu vernichten und ihre Massen durch die im Vergleich zu diesen enorm geringen Massen von Monaden zu ersetzen.

Da unsere Grundgleichungen sich durchaus auf feste Richtungen und feste Ebenen beziehen, müssen wir diejenigen linearen Coordinaten, die beweglichen Richtungen parallel genommen sind, durch Projection mit denen in Beziehung setzen, die eine unveränderliche Richtung für alle Zeit bewahren. Dann also haben wir für jede Monade eines beliebigen Atomes die Formeln

$$(1) \qquad \xi = \alpha a + \beta b + \gamma c \qquad \eta = \alpha' a + \beta' b + \gamma' c \qquad \zeta = \alpha'' a + \beta'' b + \gamma'' c$$

wobei für ein bestimmtes Atom die Cosinus α, β, γ, etc. nicht vertauscht werden, aber die Coordinaten ξ, η, ζ und a, b, c für jede Monade des Atomes ein besonderes Tripel von Werthen darstellen, und wobei für ein anderes Atom auch andere Cosinus eintreten. Ferner bestehen für den Massenmittelpunct eines jeden Atomes Gleichungen von der Form

$$(2) \qquad x = \alpha u + \beta v + \gamma w \qquad y = \alpha' u + \beta' v + \gamma' w \qquad z = \alpha'' u + \beta'' v + \gamma'' w$$

worin, wenn wir nur ein einziges Atomensystem betrachten, die Cosinus α, β, γ, etc. dieselbe Bedeutung behalten, aber unter x, y, z und u, v, w für jedes Atom besondere Tripel von Werthen zu denken sind. Vermöge ihrer Bedeutung genügen die Coordinaten a, b, c den Gleichungen

$$(3) \qquad \int a\,dm = 0 \qquad \int b\,dm = 0 \qquad \int c\,dm = 0$$

$$(4) \qquad \int bc\,dm = 0 \qquad \int ca\,dm = 0 \qquad \int ab\,dm = 0$$

indem wir diese Integrale als durch die ganze Masse jedes einzelnen Atomes sich erstreckend denken. Gleichfalls kraft ihrer Definition sind die Coordinaten u, v, w den ähnlichen Bedingungen

$$(5) \qquad \Sigma mu = 0 \qquad \Sigma mv = 0 \qquad \Sigma mw = 0$$

$$(6) \qquad \Sigma mvw = 0 \qquad \Sigma mwu = 0 \qquad \Sigma muv = 0$$

unterworfen, wobei wir die unstetigen Summen über alle Atome und Monaden des Systemes ausgedehnt wissen wollen. Selbstverständlich gelten auch die Relationen

$$(7) \qquad \int \xi\,dm = 0 \qquad \int \eta\,dm = 0 \qquad \int \zeta\,dm = 0$$

$$(8) \qquad \Sigma mx = 0 \qquad \Sigma my = 0 \qquad \Sigma mz = 0$$

nebst allen denen, die sich aus ihnen durch Differentiation nach der Zeit ableiten lassen, also:

$$(9) \quad \begin{array}{ll} \text{a)}\ \Sigma m \dfrac{du}{dt} = 0 \text{ u. s. w.} & \text{a')}\ \Sigma m \dfrac{d^2u}{dt^2} = 0 \text{ u. s. w.} \\ \text{b)}\ \Sigma m \dfrac{dx}{dt} = 0 \text{ u. s. w.} & \text{b')}\ \Sigma m \dfrac{d^2x}{dt^2} = 0 \text{ u. s. w.} \\ \text{c)}\ \displaystyle\int \dfrac{d\xi}{dt}\,dm = 0 \text{ u. s. w.} & \text{c')}\ \displaystyle\int \dfrac{d^2\xi}{dt^2}\,dm = 0 \text{ u. s. w.} \end{array}$$

Mit den aus den Formeln (6) durch Differentiation nach der Zeit ab-

geleiteten Gleichungen hat es eine so eigene Bewandtniss, dass sie uns bestimmt, sie erst später zu betrachten.

Zwischen den Richtungscosinus, seien sie den Hauptträgheitsaxen eines Atomes oder seien sie den augenblicklichen Hauptträgheitsaxen eines Atomen-Systemes angehörig, bestehen wie bekannt die Relationen:

$$\text{a)}\ \alpha^2 + \alpha'^2 + \alpha''^2 = 1 \quad \text{u. s. w.} \qquad \text{a')}\ \beta\gamma + \beta'\gamma' + \beta''\gamma'' = 0 \quad \text{u. s. w.}$$

oder auch

$$\text{b)}\ \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1 \quad \text{u. s. w.} \qquad \text{b')}\ \alpha'\alpha'' + \beta'\beta'' + \gamma'\gamma'' = 0 \quad \text{u. s. w.} \tag{10}$$

und noch die sehr schätzbaren Reductionsformeln

$$\text{c)}\ \alpha = \beta'\gamma'' - \beta''\gamma' \qquad \beta = \gamma'\alpha'' - \gamma''\alpha' \qquad \gamma = \alpha'\beta'' - \alpha''\beta' \quad \text{u. s. w.}$$

Alle diese Cosinus gelten als Functionen der Zeit, indem die durch sie definirten Axen in der Zeit ihre Richtungen ändern. Zum Behufe der Bestimmung der Eigenbewegung dieser Axen aber bedienen wir uns der aus der Theorie der Rotation eines starren Systemes von Massenpuncten bekannten Ausdrücke in diesen Cosinus und ihren ersten nach der Zeit genommenen Derivirten, d. h. der Grössen:

$$\text{a)}\ \begin{aligned} h &= \gamma\frac{d\beta}{dt} + \gamma'\frac{d\beta'}{dt} + \gamma''\frac{d\beta''}{dt} \\ k &= \alpha\frac{d\gamma}{dt} + \alpha'\frac{d\gamma'}{dt} + \alpha''\frac{d\gamma''}{dt} \\ l &= \beta\frac{d\alpha}{dt} + \beta'\frac{d\alpha'}{dt} + \beta''\frac{d\alpha''}{dt} \end{aligned} \qquad \text{b)}\ \begin{aligned} -h &= \beta\frac{d\gamma}{dt} + \beta'\frac{d\gamma'}{dt} + \beta''\frac{d\gamma''}{dt} \\ -k &= \gamma\frac{d\alpha}{dt} + \gamma'\frac{d\alpha'}{dt} + \gamma''\frac{d\alpha''}{dt} \\ -l &= \alpha\frac{d\beta}{dt} + \alpha'\frac{d\beta'}{dt} + \alpha''\frac{d\beta''}{dt} \end{aligned} \tag{11}$$

Diese 6 Formeln erfüllen identisch die Ableitungen der Gleichungen (10a'); verbinden wir mit ihnen die Ableitungen der anderen Gleichungen (10a), so erhalten wir die nöthige und hinreichende Anzahl linearer Gleichungen, um die ersten Differentialquotienten der 9 Cosinus durch diese selbst und die 3 Ausdrücke (11) in linearer Form so auszudrücken:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta l - \gamma k \qquad \frac{d\beta}{dt} = \gamma h - \alpha l \qquad \frac{d\gamma}{dt} = \alpha k - \beta h \quad \text{u. s. w.} \tag{12}$$

Wie bekannt, repräsentiren die Ausdrücke h, k, l die Rotationsgeschwindigkeiten, mit denen sich sowohl ein starres Monadensystem, z. B. ein Atom, als auch ein nicht-starres System von Atomen und Monaden um seine drei inneren Axen dreht, deren Definition wir gegeben haben. Betrachten wir nun einen sich auf die feste x-Axe beziehenden Ausdruck

$$\rho = \alpha\lambda + \beta\mu + \gamma\nu \tag{13}$$

in welchem sich gewisse Grössen λ, μ, ν auf die beweglichen Richtungen der ausgezeichneten inneren Axen eines Systemes beziehen, so wird dessen

erster nach der Zeit genommener Differentialquotient vermöge der Formeln (12) die Form annehmen

$$(14)\qquad \frac{d\rho}{dt} = \alpha\lambda' + \beta\mu' + \gamma\nu'$$

wobei gesetzt ist:

$$(14a)\quad \lambda' = \frac{d\lambda}{dt} + k\nu - l\mu \qquad \mu' = \frac{d\mu}{dt} + l\lambda - h\nu \qquad \nu' = \frac{d\nu}{dt} + h\mu - k\lambda$$

Aus demselben Grunde wird der zweite nach der Zeit genommene Differentialquotient desselben Ausdrucks in der Gestalt

$$(15)\qquad \frac{d^2\rho}{dt^2} = \alpha\lambda'' + \beta\mu'' + \gamma\nu''$$

die Coefficienten

$$(15a)\quad \lambda'' = \frac{d\lambda'}{dt} + k\nu' - l\mu' \qquad \mu'' = \frac{d\mu'}{dt} + l\lambda' - h\nu' \qquad \nu'' = \frac{d\nu'}{dt} + h\mu' - k\lambda'$$

enthalten. Entwickeln wir den ersten derselben mit Rücksicht auf die Formeln (14a), so wird

$$(15b)\quad \lambda'' = \frac{d^2\lambda}{dt^2} + 2\left(k\frac{d\nu}{dt} - l\frac{d\mu}{dt}\right) + \left(\frac{dk}{dt}\nu - \frac{dl}{dt}\mu\right) + h(k\mu + l\nu) - (k^2 + l^2)\lambda$$

Aus dieser Form lassen sich diejenigen der beiden anderen Coefficienten μ'', ν'' durch cyclische Permutation unter den Grössen λ, μ, ν und h, k, l ableiten; die Differentialquotienten der letzteren bedeuten natürlich die Winkelbeschleunigungen, die dem Systeme um seine inneren relativen Axen zukommen.

Nun hatte uns die Einfachheit in der Anlage der Naturvorgänge zur Wahl einer orthogonalen linearen Substitution bestimmt; um jedoch dem natürlichen Vorgang der Bewegung entgegen zu kommen, entschieden wir uns nicht für ein festes, sondern für ein bewegliches Axensystem und bestimmten durch drei Coordinaten u, v, w den Ort einer Monade oder eines Atommassenmittelpunctes für ein System von Axen, deren erste (u), zweite (v), dritte (w) mit den festen Axen der (x, y, z) veränderliche Winkel von den Cosinus (10) bilden. Jetzt sind wir durch die letzten Formeln in den Stand gesetzt, nicht nur die absoluten Coordinaten einer Monade des Systemes, sondern auch deren erste und zweite Differentialquotienten als lineare Functionen der Cosinus der veränderlichen Neigungen der inneren Axen des Systemes gegen die festen Axen darzustellen. Aus den Formeln (2) nämlich gewinnen wir durch Differentiation nach der Zeit nach Analogie des Ausdrucks (14) die Werthe

$$(16)\quad \frac{dx}{dt} = \alpha u' + \beta v' + \gamma w' \qquad \frac{dy}{dt} = \alpha' u' + \beta' v' + \gamma' w' \qquad \frac{dz}{dt} = \alpha'' u' + \beta'' v' + \gamma'' w'$$

wobei wir die näheren Abkürzungen (u', v', w') noch entferntere (ξ, η, ζ) enthalten lassen; wir setzen nämlich:

$$\text{a)}\quad u' = \frac{du}{dt} + \xi \qquad v' = \frac{dv}{dt} + \eta \qquad w' = \frac{dw}{dt} + \zeta \qquad\qquad \text{b)}\quad \xi = kw - lv \qquad \eta = lu - hw \qquad \zeta = hv - ku \tag{17}$$

In ganz ähnlicher Weise gelangen wir zu den dem Ausdruck (15) analogen Werthen

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \alpha u'' + \beta v'' + \gamma w'' \quad \frac{d^2y}{dt^2} = \alpha' u'' + \beta' v'' + \gamma' w'' \quad \frac{d^2z}{dt^2} = \alpha'' u'' + \beta'' v'' + \gamma'' w'' \tag{18}$$

wobei wir wiederum die nächsten Abkürzungen (u'', v'', w'') in die entfernteren und entferntesten zergliedern. Wir setzen nämlich, analog mit (15 a) und (15 b):

$$\text{a)}\quad u'' = \frac{du'}{dt} + kw' - lv' \qquad v'' = \frac{dv'}{dt} + lu' - hw' \qquad w'' = \frac{dw'}{dt} + hv' - ku'$$

oder

$$\text{(a')}\quad u'' = \frac{d^2u}{dt^2} + 2\xi' + \xi'' + \xi''' \qquad v'' = \frac{d^2v}{dt^2} + 2\eta' + \eta'' + \eta''' \qquad w'' = \frac{d^2w}{dt} + 2\zeta' + \zeta'' + \zeta'''$$

und endlich (19)

$$\text{b)}\quad \xi' = k\frac{dw}{dt} - l\frac{dv}{dt} \qquad \eta' = l\frac{du}{dt} - h\frac{dw}{dt} \qquad \zeta' = h\frac{dv}{dt} - k\frac{du}{dt}$$

$$\text{c)}\quad \xi'' = \frac{dk}{dt}w - \frac{dl}{dt}v \qquad \eta'' = \frac{dl}{dt}u - \frac{dh}{dt}w \qquad \zeta'' = \frac{dh}{dt}v - \frac{dk}{dt}u$$

$$\text{d)}\quad \begin{aligned} \xi''' &= k\zeta - l\eta = h(kv + lw) - (k^2 + l^2)u \\ \eta''' &= l\xi - h\zeta = k(lw + hu) - (l^2 + h^2)v \\ \zeta''' &= h\eta - k\xi = l(hu + kv) - (h^2 + k^2)w \end{aligned}$$

Für diese Ausdrücke könnten wir auch noch die Formen aufstellen

$$\text{d')}\quad \xi''' = h\omega - \theta^2 u \qquad \eta''' = k\omega - \theta^2 v \qquad \zeta''' = l\omega - \theta^2 w$$

indem wir noch die Grössen

$$\theta^2 = h^2 + k^2 + l^2 \qquad \omega = hu + kv + lw$$

schon jetzt einführen. — In der ersten Gruppe von Substitutionsformeln (2) haben wir nach Richtung und Länge veränderliche **Linien** u, v, w angenommen. In die zweite Gruppe (16) linearer Formen gehen ein Grössen (17 a) von der Art der **Translationsgeschwindigkeiten**, die sich aus den Geschwindigkeiten $\frac{du}{dt}, \frac{dv}{dt}, \frac{dw}{dt}$ der relativen Translation in den als

ruhend gedachten Richtungen der inneren Axen und aus Determinanten (17 b) zusammensetzen, die, aus den relativen Coordinaten und den Rotationsgeschwindigkeiten gebildet, den durch die Beweglichkeit dieser Axen hervorgerufenen Beitrag an Translationsgeschwindigkeit bestimmen. So bedeuten die Ausdrücke u', v', w', wie sich durch Projection der drei Werthe (16) auf die festen Coordinatenrichtungen ergiebt, die in den beweglichen Richtungen der inneren Axen des Systemes gemessenen Geschwindigkeiten seiner einzelnen Theile. In der dritten Gruppe (18) linearer Formen treten als Coefficienten Grössen (19a) von der Art der Translationsbeschleunigungen auf, die in der That nichts anderes sind, als die den beweglichen inneren Axen des Systemes stets parallelen Beschleunigungen seiner Theile. Diese Grössen enthalten ihrerseits Determinanten, die sich theils (19 b) aus den Rotationsgeschwindigkeiten des Systems und den relativen Translationsgeschwindigkeiten seiner Theile, theils (19 c) aus den Rotationsbeschleunigungen des Systemes und den relativen Coordinaten seiner Theile, theils (19 d) aus den Drehungsgeschwindigkeiten des Systemes und einfacheren Determinanten (17 b) zusammensetzen.

§ 12. Unsere ganze analytische Untersuchung handelt mit solchen ebenso einfachen als wesentlichen und in ihrer algebraischen Bildung vollzähligen Formen, dass wir auf sie grade unsere Aufmerksamkeit mit Vorliebe jetzt schon richten. Ueberhaupt entsprang unsere bisherige Anlage der analytischen Entwicklungen der Ueberzeugung, dass es bei der Lösung mechanischer Probleme vor Allem darauf ankommt, der Eigenartigkeit des untersuchten Bewegungsvorganges so weit als möglich entgegenzukommen, namentlich aber durch einen äusserst geschmeidigen Hilfsapparat, wie es jedes einem besonderen Probleme dienende Coordinatensystem ja sein soll, der Analysis selber das Mittel in die Hand zu spielen, die in jedem einzelnen Falle besonderen, ihr gemässen Vereinfachungen anzudeuten. In unserem Falle dürfen wir jetzt dem Calcül die Determination aller hinzutretenden Bedingungen für den inneren regulativen Mechanismus überlassen, der ein Molecül vor einem Atomensystem auszeichnen muss. Denn wir haben alle von den Principien der Geometrie des Raumes geforderten Relationen zwischen den Bestimmungsstücken der Bewegung in einem Systeme von Atomen und Monaden bis an die Grenzen des mathematischen Verstandes gelockert und müssen nun das festere Zusammenschliessen der gelockerten Verknüpfung getrosten Muthes der analytischen Offenbarung überlassen.

Drittes Capitel.

Die symbolische Grundgleichung der Bewegung für ein System von Monaden und Atomen und ihre Consequenzen.

§. 13. Das Princip der virtuellen Bewegungen in seiner Gliederung für Monaden, Atome und Atomensysteme. Differentialgleichungen der absoluten Translation des Massenmittelpunktes eines Atomensystemes. Differentialgleichungen der relativen Translation der Massenmittelpunkte der Atome. Differentialgleichungen der Rotation und der inneren Torsionen des Atomensystemes. Differentialgleichungen der Rotation der Atome.

§. 14. Integraltheoreme für beschränkte Voraussetzungen. Erhaltung der Bewegung des Schwerpunctes. Erhaltung der Rotationsgrössen und Torsionsgrössen. Bedeutung der Torsionsgrössen.

§. 15. Bedeutung der »Flächensätze« und der »Differentialgleichungen der Bewegung« für die Theorie der stationären Bewegungen.

§ 13. Gestützt auf die vorangegangenen Definitionen (§ 11), nennen wir $\mathbf{x}$, $\mathbf{y}$, $\mathbf{z}$ die absoluten, d. h. auf die festen Axen bezogenen Coordinaten einer Monade dm eines Atomes m in dem Systeme und setzen

$$\mathbf{x} = A + x + \xi \qquad \mathbf{y} = B + y + \eta \qquad \mathbf{z} = C + z + \zeta \tag{1}$$

Multipliciren wir nun die Bewegungsgleichungen der Monade resp. mit den absoluten Variationen $\delta\mathbf{x}$, $\delta\mathbf{y}$, $\delta\mathbf{z}$, d. h. mit ihren unendlich klein gedachten Verschiebungen in den festen Richtungen und summiren das Resultat sowohl über die einzelnen Monaden eines Atomes, als über alle Atome des Systemes, so resultirt die bekannte symbolische Grundgleichung der Dynamik

$$\Sigma\int\left(\frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2}\,\delta\mathbf{x} + \frac{d^2\mathbf{y}}{dt^2}\,\delta\mathbf{y} + \frac{d^2\mathbf{z}}{dt^2}\,\delta\mathbf{z}\right) dm = \Sigma\int(X\delta\mathbf{x} + Y\delta\mathbf{y} + Z\delta\mathbf{z}) \tag{2}$$

die wir zur grösseren Klarheit des Problemes zergliedern wollen. Auf der rechten Seite dieser Gleichung bezieht sich das Integralzeichen, ebenso wie auf der linken, auf dasjenige Massenelement, welches in die Ausdrücke der dasselbe angreifenden äusseren Kräfte eingeht. Die Definitionsformeln (1) gestatten für die absoluten Beschleunigungen und die absoluten Coordinatenvariationen einer Monade die Darstellung

$$\frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2} = \frac{d^2A}{dt^2} + \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{d^2\xi}{dt^2} \text{ u. s. w.} \qquad \delta\mathbf{x} = \delta A + \delta x + \delta\xi \text{ u. s. w.}$$

Fügen wir zu dem Producte dieser beiden Werthe noch die beiden anderen analogen Producte und vollziehen die vorgeschriebenen Summirungen, so nimmt die zur Kürze mit $\partial\omega$ bezeichnete linke Seite der Gleichung (2) die vereinfachte Form an

$$\begin{aligned}\partial\omega &= M\left(\frac{d^2A}{dt^2}\partial A + \frac{d^2B}{dt^2}\partial B + \frac{d^2C}{dt^2}\partial C\right)\\ &+ \Sigma m\left(\frac{d^2x}{dt^2}\partial x + \frac{d^2y}{dt^2}\partial y + \frac{d^2z}{dt^2}\partial z\right) \qquad (3)\\ &+ \Sigma\int\left(\frac{d^2\xi}{dt^2}\partial\xi + \frac{d^2\eta}{dt^2}\partial\eta + \frac{d^2\zeta}{dt^2}\partial\zeta\right)dm\end{aligned}$$

weil man vermöge der Eigenschaften der Massenmittelpuncte der einzelnen Atome, und desjenigen des Atomensystemes annehmen muss, dass

$$\begin{aligned}&\frac{d^2A}{dt^2}\Sigma m\partial x\,.. = 0 \qquad \partial A.\Sigma m\frac{d^2x}{dt^2}\,.. = 0 \qquad \partial A\,\Sigma\int\frac{d^2\xi}{dt^2}dm\,.. = 0\\ &\frac{d^2A}{dt^2}\Sigma\int\partial\xi dm\,.. = 0 \qquad \Sigma\frac{d^2x}{dt^2}\int\partial\xi dm\,.. = 0 \qquad \Sigma\partial x\int\frac{d^2\xi}{dt^2}dm\,.. = 0\end{aligned} \qquad (4)$$

Von den drei Theilen des Ausdrucks $\partial\omega$ bezieht sich der erste auf die Verschiebung des augenblicklichen Massenmittelpunctes des Atomensystemes, der zweite auf die Verschiebungen der Massenmittelpuncte der einzelnen Atome, deren Massen man in diesen Puncten concentrirt zu denken hat, und der dritte auf die Bewegungen der einzelnen Monaden der verschiedenen Atome um deren respective Massenmittelpuncte. Transformiren wir in derselben Weise den linken Theil $\partial\Omega$ der Gleichung (2), so folgt

$$\begin{aligned}\partial\Omega &= X_0.\partial A + Y_0.\partial B + Z_0.\partial C\\ &+ \Sigma(\mathbf{X}\partial x + \mathbf{Y}\partial y + \mathbf{Z}\partial z) \qquad (5)\\ &+ \Sigma\int(X\partial\xi + Y\partial\eta + Z\partial\zeta)\end{aligned}$$

wobei wir in dem ersten Theile dieses Ausdrucks unter X_0, Y_0, Z_0 diejenigen in den festen Coordinatenrichtungen auf den augenblicklichen Massenmittelpunct des Atomensystemes wirkenden Kräfte zu verstehen haben, die sich in diesem e i n e n Angriffspunct vereinigen, wenn alle auf die einzelnen Monaden der einzelnen Atome des Systemes in den festen Richtungen wirkenden Kräfte parallel mit sich selbst nicht allein nach den Massenmittelpuncten der Atome, sondern auch noch weiter nach dem Massenmittelpuncte des Systemes der letzteren verschoben werden. Dabei bedeuten **X, Y, Z** in dem zweiten Theile jenes Ausdrucks die auf die einzelnen Atommassenmittelpuncte wirkenden Kräfte, die dadurch entstanden sind, dass alle Angriffspuncte in einem Atom nach dem Massenmittelpunct desselben verlegt worden sind, ohne die Richtungen der Kräfte zu ändern. In dem dritten Theile endlich haben X, Y, Z die Bedeutung der auf die einzelnen Monaden der einzelnen Atome ausgeübten Kräfte behalten. In beiden Ausdrücken $\partial\omega$ und $\partial\Omega$ entsprechen sich je zwei Theile; die ersten auf beiden Seiten sind nicht mehr Gegenstand der Untersuchung, indem sie auf der

Stelle die Differentialgleichungen

$$M\frac{d^2A}{dt^2} = X_0 \quad M\frac{d^2B}{dt^2} = Y_0 \quad M\frac{d^2C}{dt^2} = Z_0 \tag{6}$$

der absoluten Translation des Massenmittelpunctes des Systemes liefern. Nicht so die zweiten Theile, die wir für die relative Translation der Massenmittelpuncte der Atome des Systemes und für deren Torsion und Rotation einzurichten haben. Denken wir uns die Rotationsgeschwindigkeiten h, k, l (§ 11; 11) um die inneren Axen des Atomensystemes dadurch in die Winkelvariationen $\delta\mathbf{u}$, $\delta\mathbf{v}$, $\delta\mathbf{w}$ übergegangen, dass die nach der Zeit vollzogenen Differentiationen durch Variationen nach einem willkürlichen Parameter ersetzt werden, und verstehen unter δu, δv, δw die Variationen der relativen Coordinaten der Atommassenmittelpuncte, so folgt aus den mit den Formeln (§ 11; 16) gleichgebildeten Substitutionen

$$\text{a)}\ \begin{aligned} \delta x &= \alpha.\varDelta u + \beta.\varDelta v + \gamma.\varDelta w \\ \delta y &= \alpha'.\varDelta u + \beta'.\varDelta v + \gamma'.\varDelta w \\ \delta z &= \alpha''.\varDelta u + \beta''.\varDelta v + \gamma''.\varDelta w \end{aligned} \quad \text{worin (b)}\ \begin{aligned} \varDelta u &= \delta u + w\delta\mathbf{v} - v\delta\mathbf{w} \\ \varDelta v &= \delta v + u\delta\mathbf{w} - w\delta\mathbf{u} \\ \varDelta w &= \delta w + v\delta\mathbf{u} - u\delta\mathbf{v} \end{aligned} \tag{7}$$

dass der Ausdruck

$$\delta_2\omega = \Sigma m\left(\frac{d^2x}{dt^2}\delta x + \frac{d^2y}{dt^2}\delta y + \frac{d^2z}{dt^2}\delta z\right) \tag{8}$$

die Form annehmen muss:

$$\delta_2\omega = \Sigma m\,(u''.\varDelta u + v''.\varDelta v + w''.\varDelta w) \tag{8a}$$

Führen wir in diese die Werthe (7 b) ein, so gewinnen wir die neue Form

$$\begin{aligned}\delta_2\omega = {} & \Sigma m\,(u''\delta u + v''\delta v + w''\delta w) \\ & + \Sigma m\,(vw'' - wv'').\delta\mathbf{u} + \Sigma m\,(wu'' - uw'').\delta\mathbf{v} + \Sigma m\,(uv'' - vu'').\delta\mathbf{w}\end{aligned} \tag{9}$$

Zergliedern wir andererseits den zweiten Theil des Ausdrucks (5), indem wir die zwischen den in den Richtungen der festen Axen auf die einzelnen Atommassenmittelpuncte ausgeübten Kräften $\mathbf{X}$, $\mathbf{Y}$, $\mathbf{Z}$ und den auf dieselben Puncte in den veränderlichen Richtungen der inneren Axen des Atomensystemes wirkenden Kräften Ξ, H, Z bestehenden Relationen

$$\mathbf{X} = \alpha\Xi + \beta H + \gamma Z \quad \mathbf{Y} = \alpha'\Xi + \beta' H + \gamma' Z \quad \mathbf{Z} = \alpha''\Xi + \beta'' H + \gamma'' Z \tag{10}$$

mit den Formeln (7) verbinden, so wird das virtuelle Moment

$$\delta_2\Omega = \Sigma\,(\mathbf{X}\delta x + \mathbf{Y}\delta y + \mathbf{Z}\delta z) \tag{11a}$$

aller auf die einzelnen Atommassenmittelpuncte wirkenden resultirenden Kräfte umgeformt in

$$\delta_2\Omega = \Sigma\,(\Xi\varDelta u + H.\varDelta v + Z.\varDelta w) \tag{11b}$$

Aber die Werthe (7b) geben ihm die erweiterte Form

$$\begin{aligned}\delta_2\Omega = {} & \Sigma\,(\Xi\delta u + H\delta v + Z\delta w) \\ & + \Sigma\,(vZ - wH).\delta\mathbf{u} + \Sigma\,(w\Xi - uZ).\delta\mathbf{v} + \Sigma\,(uH - v\Xi).\delta\mathbf{w}\end{aligned} \tag{12}$$

Vergleichen wir die beiden Ausdrücke (9) und (12), was bei der Abwesenheit jeder Bedingungsgleichung über die Bestimmungsstücke vollkommen statthaft ist, so definiren die dann resultirenden Formeln

$$(13)\quad \begin{array}{l} mu'' = \Xi \\ mv'' = H \\ mw'' = Z \end{array} \qquad 14)\quad \begin{array}{l} \Sigma m\,(vw'' - wv'') = \Sigma(vZ - wH) \\ \Sigma m\,(wu'' - uw'') = \Sigma(w\Xi - uZ) \\ \Sigma m\,(uv'' - vu'') = \Sigma(uH - v\Xi) \end{array}$$

als Ursachen einer Verschiebungsbeschleunigung u'', v'', w'' eines Atommassenmittelpunctes in den augenblicklichen Richtungen der inneren Axen des Systemes die auf diese Axen bezogenen äusseren Kräfte Ξ, H, Z, dagegen die Kräftepaare oder Drehungsmomente

$$(15)\quad \Lambda = \Sigma(vZ - wH) \qquad M = \Sigma(w\Xi - uH) \qquad N = \Sigma(uH - v\Xi)$$

als Ursachen einer Richtungsabweichung dieser Axen selbst oder als Ursachen der Rotation des Atomensystemes um seine inneren Axen, welche für jeden Augenblick in der Weise erfolgt, dass ein Atommassenmittelpunct gleichzeitig in je einer von dreien Ebenen, nämlich denen je zweier inneren Axen oder in anderen zu ihnen parallelen Ebenen um die zu diesen normale dritte Axe sich dreht. Die genannten Kräfte und Kräftepaare sind die einzigen äusseren Ursachen, welche die auf seinen Massenmittelpunct bezogene Bewegung eines Atomensystemes, sei es Translation der auf ihre Massenmittelpuncte reducirt gedachten Atome, sei es Rotation in ihrer Gesammtheit, beeinflussen.

Kehren wir von den Differentialgleichungen (13) der relativen Translation der einzelnen Atome zurück zu dem aus ihnen wiederum entstehenden symbolischen Ausdruck

$$(16)\qquad \partial\tau = m\,(u''\partial u + v''\partial v + w''\partial w)$$

mit dem in den Coordinaten allein gegebenen Werthe

$$(17)\qquad \partial\tau = \Xi\partial u + H\partial v + Z\partial w$$

Zergliedern wir denselben durch Einsetzung der Beschleunigungen (§ 11; 19a') in die Summe

$$(18)\qquad \partial\tau = \partial_1\tau + \partial_2\tau + \partial_3\tau + \partial_4\tau$$

der Ausdrücke

$$(19)\quad \begin{array}{ll} a) & \partial_1\tau = m\left(\frac{d^2u}{dt^2}\partial u + \frac{d^2v}{dt^2}\partial v + \frac{d^2w}{dt^2}\partial w\right) \\ b) & \partial_2\tau = 2m\left\{\left(k\frac{dw}{dt} - l\frac{dv}{dt}\right)\partial u + \left(l\frac{du}{dt} - h\frac{dw}{dt}\right)dv + \left(h\frac{dv}{dt} - k\frac{du}{dt}\right)\partial w\right\} \\ c) & \partial_3\tau = m\left\{\left(\frac{dk}{dt}w - \frac{dl}{dt}v\right)\partial u + \left(\frac{dl}{dt}u - \frac{dh}{dt}w\right)\partial v + \left(\frac{dh}{dt}v - \frac{dk}{dt}u\right)\partial w\right\} \\ d) & \partial_4\tau = m\left\{\begin{array}{l} h\,(kv + lw)\,\partial u + k\,(lw + hu)\,\partial v + l\,(hu + kv)\,\partial w \\ -(k^2 + l^2)\,u\partial u - (l^2 + h^2)\,v\partial v - (h^2 + k^2)\,w\partial w \end{array}\right\} \end{array}$$

die wir später durch besondere Annahmen über die Translationsvariationen

∂u, ∂v, ∂w in verschiedenartige, sich aber stets entsprechende Formen bringen werden.

Untersuchen wir nun die (halbirt gedachten) Ausdrücke

$$U'' = \Sigma m\,(vw'' - wv'') \qquad V'' = \Sigma m\,(wu'' - uw'') \qquad W'' = \Sigma m\,(uv'' - vu'') \quad (20)$$

welche uns die zweiten nach der Zeit genommenen Differentialquotienten der Summen der Flächen repräsentiren, von denen jede einzelne, mit der Masse des betreffenden Atomes behaftet, von einer der Projectionen des vom Massenmittelpunct des ganzen Systemes aus gemessenen Radiusvector eines besonderen Atommassenmittelpunctes in den beweglichen Ebenen der inneren Axen des Systemes beschrieben wird. Nach Substitution der Beschleunigungen (§ 11; 19) zerlegen und finden wir die Determinaute

$$\begin{vmatrix} v, & w \\ v'', & w'' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{d^2v}{dt^2}, & \frac{d^2w}{dt^2} \\ v, & w \end{vmatrix} + 2\begin{vmatrix} v, & l\frac{du}{dt} - h\frac{dw}{dt} \\ w, & h\frac{dv}{dt} - k\frac{du}{dt} \end{vmatrix}$$

$$+ \begin{vmatrix} v, & \frac{dl}{dt}u - \frac{dh}{dt}w \\ w, & \frac{dh}{dt}v - \frac{dk}{dt}u \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} v, & k(lw + hu) - (l^2 + h^2)v \\ w, & l(hu + kv) - (h^2 + k^2)w \end{vmatrix}$$

Multiplieiren wir jeden Term der rechten Seite mit der Masse des betreffenden Atomes und summiren über das ganze System, so wird

$$U'' = U_1'' + U_2'' + U_3'' + U_4'' \quad (21)$$

die Summe der Grössen

$$U_1'' = \Sigma \begin{vmatrix} \frac{d^2v}{dt^2}, & \frac{d^2w}{dt^2} \\ v, & w \end{vmatrix} \qquad U_3'' = \Sigma m \begin{vmatrix} v, & \frac{dl}{dt}u - \frac{dh}{dt}w \\ w, & \frac{dh}{dt}v - \frac{dk}{dt}u \end{vmatrix}$$

$$U_2'' = 2\Sigma m \begin{vmatrix} v, & l\frac{du}{dt} - h\frac{dw}{dt} \\ w, & h\frac{dv}{dt} - k\frac{du}{dt} \end{vmatrix} \qquad U_4'' = \Sigma m \begin{vmatrix} v, & k(lw + hu) - (l^2 + h^2)v \\ w, & l(hu + kv) - (h^2 + k^2)w \end{vmatrix} \quad (22)$$

Indem wir diese Ausdrücke entwickeln, dann die Relationen (§ 11; 6) annehmen, mittelst ihrer Ableitungen (23) und der Ausdrücke (24) die Formeln (25) erschliessen, nämlich indem wir haben

$$(23)\quad \begin{aligned} 0 &= \Sigma m\left(v\frac{dw}{dt} + w\frac{dv}{dt}\right) \\ 0 &= \Sigma m\left(w\frac{du}{dt} + u\frac{dw}{dt}\right) \\ 0 &= \Sigma m\left(u\frac{dv}{dt} + v\frac{du}{dt}\right) \end{aligned} \qquad (24)\quad \begin{aligned} U' &= \Sigma m\left(v\frac{dw}{dt} - w\frac{dv}{dt}\right) \\ V' &= \Sigma m\left(w\frac{du}{dt} - u\frac{dw}{dt}\right) \\ W' &= \Sigma m\left(u\frac{dv}{dt} - v\frac{du}{dt}\right) \end{aligned}$$

$$(25)\quad \begin{aligned} 2\Sigma mv\frac{dw}{dt} &= -2\Sigma mw\frac{dv}{dt} = U' \\ 2\Sigma mw\frac{du}{dt} &= -2\Sigma mu\frac{dw}{dt} = V' \\ 2\Sigma mu\frac{dv}{dt} &= -2\Sigma mv\frac{du}{dt} = W' \end{aligned}$$

und indem wir zugleich die augenblicklichen Hauptträgheitsmomente (26) und deren nach der Zeit genommene Differentialquotienten (27)

$$(26)\quad \begin{aligned} A &= \Sigma m(v^2+w^2) \\ B &= \Sigma m(w^2+u^2) \\ \Gamma &= \Sigma m(u^2+v^2) \end{aligned} \qquad (27)\quad \begin{aligned} \frac{1}{2}\frac{dA}{dt} &= \Sigma m\left(v\frac{dv}{dt}+w\frac{dw}{dt}\right) \\ \frac{1}{2}\frac{dB}{dt} &= \Sigma m\left(w\frac{dw}{dt}+u\frac{du}{dt}\right) \\ \frac{1}{2}\frac{d\Gamma}{dt} &= \Sigma m\left(u\frac{du}{dt}+v\frac{dv}{dt}\right) \end{aligned}$$

einführen, sind wir vermöge der Analogie berechtigt, die folgenden vollständigen Werthsysteme aufzustellen:

$$(28)\quad \begin{aligned} U_1'' &= \frac{dU'}{dt} \\ V_1'' &= \frac{dV'}{dt} \\ W_1' &= \frac{dW'}{dt} \end{aligned} \qquad (29)\quad \begin{aligned} U_2'' &= h\frac{dA}{dt}+kW'-lV' \\ V_2'' &= k\frac{dB}{dt}+lU'-hW' \\ W_2'' &= l\frac{d\Gamma}{dt}+hV'-kU' \end{aligned}$$

$$(30)\quad \begin{aligned} U_3'' &= A\frac{dh}{dt} \\ V_3'' &= B\frac{dk}{dt} \\ W_3'' &= \Gamma\frac{dl}{dt} \end{aligned} \qquad (31)\quad \begin{aligned} U_4'' &= kl(\Gamma-B) \\ V_4'' &= lh(A-\Gamma) \\ W_4'' &= hk(B-A) \end{aligned}$$

Wir bemerken übrigens, dass der zweite, dritte und vierte Ausdruck in (22) vermöge seiner Entwickelung auch in der Form

$$(29a)\quad U_2'' = 2\Sigma m\begin{vmatrix} h\sqrt{v^2+w^2} & , & kv+lw \\ \frac{du}{dt} & , & \dfrac{v\frac{dv}{dt}+w\frac{dw}{dt}}{\sqrt{v^2+w^2}} \end{vmatrix}$$

$$(30a)\quad U_3'' = \Sigma m\begin{vmatrix} \frac{dh}{dt}\sqrt{v^2+w^2} & , & \frac{dk}{dt}v+\frac{dl}{dt}w \\ u & , & \sqrt{v^2+w^2} \end{vmatrix}$$

$$(31a)\quad U_4'' = \Sigma m\begin{vmatrix} h\sqrt{v^2+w^2} & , & kv+lw \\ kw-lv & , & \dfrac{u(kw-lv)}{\sqrt{v^2+w^2}} \end{vmatrix}$$

dargestellt werden kann; ebenso die übrigen sechs analogen Ausdrücke. Bilden wir nun den Ausdruck (21) und die beiden anderen ihm ähnlichen, so werden

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt}h + A\frac{dh}{dt} + \frac{dU'}{dt} + kl(\Gamma - B) + kW' - lV' &= \Lambda \\ \frac{dB}{dt}k + B\frac{dk}{dt} + \frac{dV'}{dt} + lh(A - \Gamma) + lU' - hW' &= M \\ \frac{d\Gamma}{dt}l + \Gamma\frac{dl}{dt} + \frac{dW'}{dt} + hk(B - A) + hV' - kU' &= N \end{aligned} \qquad (32)$$

die Differentialgleichungen der Rotation des Atomensystemes um seine augenblicklichen Hauptträgheitsaxen, welche Gleichungen zugleich die Torsionen der einzelnen Atommassenmittelpuncte zum Theil beherrschen. Ist das System nur seinen eigenen inneren Kräften unterworfen, so sind die rechten Seiten dieser Gleichungen sämmtlich = 0. Dann gehen die linken in die seit Euler's Untersuchungen bekannten und oft behandelten Differentialgleichungen über, wenn man die Beschränkung über das System macht, dass in seinem Inneren keine relativen Verschiebungen der Theile in Bezug auf den Massenmittelpunct eintreten. Wir dürfen und wollen diese Beschränkung für unser Atomensystem nicht gelten lassen; wir setzen sie aber fest für jedes einzelne Atom. Dann ist klar, dass der dritte Theil der Variation (3), nämlich

$$\delta_3\omega = \Sigma\int\left(\frac{d^2\xi}{dt^2}\,\delta\xi + \frac{d^2\eta}{dt^2}\,\delta\eta + \frac{d^2\zeta}{dt^2}\,\delta\zeta\right)dm$$

welcher sich auf die einzelnen Atome, d. h. auf starre, stetige Monadensysteme bezieht, durch eine ähnliche Behandlung, wie die auf $\delta_2\omega$ angewandte, eine endgiltige Form annimmt, die wir aus derjenigen von $\delta_2\omega$ erschliessen können. In ähnlicher Weise folgt die definitive Gestalt des dritten Theiles in (5)

$$\delta_3\Omega = \Sigma\int(X\delta\xi + Yd\eta + Zd\zeta)$$

aus derjenigen (12), die wir für $\delta_2\Omega$ schon fanden. Wir haben also

$$\begin{aligned} A\frac{dh}{dt} + kl(C - B) &= L \\ B\frac{dk}{dt} + lh(A - C) &= M \\ C\frac{dl}{dt} + hk(B - A) &= N \end{aligned} \qquad (33)$$

als Differentialgleichungen der Rotation der einzelnen Atome des Systemes um ihre Hauptträgheitsaxen, wobei die unveränderlichen Hauptträgheitsmomente A, B, C durch

$A = \int(b^2 + c^2)\,dm \qquad B = \int(c^2 + a^2)\,dm \qquad C = \int(a^2 + b^2)\,dm$

repräsentirt sind. Zugleich bedeuten L, M, N die von anderen Atomen

herrührenden Drehungsmomente, welche die Rotationsgeschwindigkeiten h, k, l um die entsprechenden Axen beschleunigend verändern.

Dies sind die jetzt in ihrer Besonderheit aufgestellten Systeme von Differentialgleichungen, nur verfeinert durch eine streng durchgeführte Sonderung der Stoffgebilde, aus welchen man nach den bisherigen Intentionen der Geometer die allgemeinsten Bewegungsgesetze zu entwickeln versuchen könnte.

§ 14. Gehen wir nur kurz auf diesen uns fern liegenden Gedanken ein. Nehmen wir an, dass das betrachtete Atomensystem ausschliesslich der Wirkung seiner eigenen inneren Kräfte ausgesetzt ist, so lässt sich leicht beweisen, dass dann die seinen Massenmittelpunct beschleunigenden Kräfte X_0, Y_0, Z_0 in den Gleichungen (6) den Werth Null haben. Dann gilt also das in den Gleichungen

$$(34)\qquad M\frac{dA}{dt} = \text{Const.} \qquad M\frac{dB}{dt} = \text{Const.} \qquad M\frac{dC}{dt} = \text{Const.}$$

ausgesprochene Theorem der »Erhaltung der Bewegung des Schwerpunctes des Atomensystemes«. Es sagt aus, dass die »absoluten Bewegungsgrössen des Systemes in drei auf einander senkrechten festen Richtungen, folglich auch die absolute Bewegungsgrösse in jeder beliebigen festen Richtung unverändert sich erhält« oder dass »der Schwerpunct des Atomensystemes sich in grader Linie mit gleichbleibender Geschwindigkeit bewegt«.

In derselben Annahme, d. h. wenn die in dem Systeme paarweise mit gleichen Werthen und entgegengesetzten Vorzeichen auftretenden inneren Kräfte sich zerstören und desshalb für das ganze System in Bezug auf die augenblicklichen Hauptträgheitsaxen Drehungsmomente von den Werthen $\Lambda = 0$, $M = 0$, $N = 0$ ergeben, gestatten die Gleichungen (32) die Herleitung dreier ähnlicher Integraltheoreme. Multipliciren wir nämlich dieselben der Reihe nach mit den Cosinus α, β, γ der Winkel, welche die feste x-Axe mit den drei inneren beweglichen Axen des Systemes bildet, und addiren die erhaltenen Producte, so entsteht die auf die feste yz-Ebene bezügliche Differentialgleichung

$$(35)\qquad \begin{aligned} 0 = \alpha\left(\frac{dA}{dt}h + A\frac{dh}{dt} + \frac{dU'}{dt}\right) + (\beta l - \gamma k)(Ah + U') \\ + \beta\left(\frac{dB}{dt}k + B\frac{dk}{dt} + \frac{dV'}{dt}\right) + (\gamma h - \alpha l)(Bk + V') \\ + \gamma\left(\frac{d\Gamma}{dt}l + \Gamma\frac{dl}{dt} + \frac{dW'}{dt}\right) + (\alpha k - \beta h)(\Gamma l + W') \end{aligned}$$

der sich noch zwei ganz ähnliche für die beiden anderen festen Ebenen der zx und xy zur Seite stellen lassen. Blicken wir nun auf die Formeln (§ 11; 12), so erkennen wir sofort die Möglichkeit der Integration. In

der That, für drei willkürliche Integrationsconstanten B, B', B'' gelten die Integralgleichungen erster Ordnnng

$$
\begin{aligned}
\alpha\ (A h + U') + \beta\ (B k + V') + \gamma\ (\Gamma l + W') &= B \\
\alpha'\ (A h + U') + \beta'\ (B k + V') + \gamma'\ (\Gamma l + W') &= B' \\
\alpha''\ (A h + U') + \beta''\ (B k + V') + \gamma''\ (\Gamma l + W') &= B''
\end{aligned}
\tag{36}
$$

welche das an die ausdrücklich genannte Bedingung gebundene Gesetz enthalten, dass »die dem Systeme vermöge seiner Gesammtrotation und seiner inneren Torsionen eigenthümlichen Bewegungsgrössen in Bezug auf drei zu einander senkrechte Richtungen unverändert sich erhalten.« Wir ziehen es aber vor, diese Integrale, welche mit den aus der Theorie der Rotation eines starren Systems von Massenpunkten bekannten »Flächensätzen« denselben Ursprung haben, in der Form

$$
\begin{aligned}
A h + U' &= B\alpha + B'\alpha' + B''\alpha'' \\
B k + V' &= B\beta + B'\beta' + B''\beta'' \\
\Gamma l + W' &= B\gamma + B'\gamma' + B''\gamma''
\end{aligned}
\tag{37}
$$

darzustellen, die uns aussagt, dass »wenn in einem nur der Wirkung seiner inneren Kräfte überlassenen Systeme von Atomen dessen Hauptträgheitsaxen bei ihrer Bewegung gradlinige Oberflächen erzeugen, die Summe aus der »Rotationsgrösse« und der »Torsionsgrösse« des Systemes in Bezug auf eine jede dieser Axen nur von der Lage derselben abhängt, also immer dann zu demselben Werthe zurückkehrt, wenn diese Axe in eine neue, einer älteren parallele, Lage übergeht.«

Es scheint nns nämlich, da wir in vielen Fällen eine Berichtigung des Sprachgebrauches der theoretischen Mechanik für mehr als wünschenswerth erachten, nicht als Missgriff, wenn wir für die wichtigen Ausdrücke

$$
U' = \Sigma m \left(v\frac{dw}{dt} - w\frac{dv}{dt}\right) \quad V' = \Sigma m \left(w\frac{du}{dt} - u\frac{dw}{dt}\right) \quad W' = \Sigma m \left(u\frac{dv}{dt} - v\frac{du}{dt}\right) \tag{38}
$$

die wir immer nur auf die als ruhend gedachten Hauptträgheitsaxen des Atomensystemes beziehen, den Namen »Torsionsgrössen« brauchen. Ihre geometrische Definition liegt in den Formeln

$$
U' = \Sigma m \rho_u^2 \frac{d\omega_u}{dt} \qquad V' = \Sigma m \rho_v^2 \frac{d\omega_v}{dt} \qquad W' = \Sigma m \rho_w^2 \frac{d\omega_w}{dt} \tag{39}
$$

wobei wir die Abstände ρ_u, ρ_v, ρ_w eines Atommassenmittelpunctes von einer jeden der drei Ebenen der inneren Axen noch durch

$$
\rho_u^2 = v^2 + w^2 \qquad \rho_v^2 = w^2 + u^2 \qquad \rho_w^2 = u^2 + v^2 \tag{40}
$$

und die »Torsionswinkel ω_u, ω_v, ω_w um die Axen der u, v, w«, welche von den Radienvectoren ρ_u, ρ_v, ρ_w resp. in den als ruhend gedachten Ebenen der vw, wu, uv beschrieben werden, auch noch durch die Gleichungen

$$
\operatorname{tg} \omega_u = \frac{w}{v} \qquad \operatorname{tg} \omega_v = \frac{u}{w} \qquad \operatorname{tg} \omega_w = \frac{v}{w} \tag{41}
$$

definiren; übrigens sind diese drei Torsionswinkel nicht von einander unabhangig, vielmehr gehorchen sie der Relation

$$\operatorname{tg}\omega_u . \operatorname{tg}\omega_v . \operatorname{tg}\omega_w = 1 \tag{42}$$

Aehnliche Rücksichten veranlassen uns, die durch die Formeln

$$\begin{aligned} Ah &= \Sigma m \begin{vmatrix} v \;, & lu - hw \\ w \;, & hv - ku \end{vmatrix} = \Sigma m \begin{vmatrix} h\sqrt{v^2 + w^2} \;, & kv + lw \\ u \;, & \sqrt{v^2 + w^2} \end{vmatrix} \\ Bk &= \Sigma m \begin{vmatrix} w \;, & hv - ku \\ u \;, & kw - lv \end{vmatrix} = \Sigma m \begin{vmatrix} k\sqrt{w^2 + u^2} \;, & lw + hu \\ v \;, & \sqrt{w^2 + u^2} \end{vmatrix} \\ \Gamma l &= \Sigma m \begin{vmatrix} u \;, & kw - lv \\ v \;, & lu - hw \end{vmatrix} = \Sigma m \begin{vmatrix} l\sqrt{u^2 + v^2} \;, & hu + kv \\ w \;, & \sqrt{u^2 + v^2} \end{vmatrix} \end{aligned} \tag{43}$$

geometrisch definitiven Grössen die »Rotationsgrössen des Atomensystems in Bezug auf seine Hauptträgheitsaxen« zu nennen. Diese beiden besonderen Arten der Bewegnngsgrösse sind einander vollkommen gleichgeordnet, sie treten, wie die Integraltheoreme (37) jetzt schon zeigen, stets neben einander auf und finden ihre Vereinigung in den Formeln

$$\begin{aligned} Ah + U' &= \Sigma m\,(vw' - wv') \\ Bk + V' &= \Sigma m\,(wu' - uw') \\ \Gamma l + W &= \Sigma m\,(uv' - vu') \end{aligned} \tag{44}$$

Grade aus diesen aber geht klarer, wie aus anderen Relationen hervor, dass, wie dies die eine Formel

$$Ah + U' = \Sigma m\,(v^2 + w^2)\,(h + \omega'_u)$$

noch besonders zeigt, die Grössen h, k, l die allen Atomen des Systemes um die augenblicklichen Hauptträgheitsaxen gemeinschaftlichen Rotationsgeschwindigkeiten bedeuten, wogegen die Differentialquotienten ω'_u, ω'_v, ω'_w der Torsionswinkel (41) die den einzelnen Atomen des Systemes noch ausser jenen eigenthümlichen Torsionsgeschwindigkeiten darstellen.

Grade diese letzteren sind es, an welche sich vorzugsweise diejenigen besonderen Eigenschaften des Bewegungszustandes knüpfen, die in einem und demselben Atomensysteme dessen einzelne Atome von anderen sich unterscheiden machen. — Beziehen wir jetzt nämlich für kurze Zeit die Massen m und die Linien u, v, w nur auf Monaden und denken uns ein anfänglich nicht-starres System derselben in Folge der in ihm herrschenden inneren Anziehungskräfte bis zur Grenze seiner Verdichtung, d. h. bis zur Stetigkeit oder Undurchdringlichkeit und zur nothwendig damit verbundenen Starrheit gelangt, so wird, indem die Veränderlichen u, v, w constante Grenzwerthe annehmen, jede Möglichkeit einer Verschiedenheit des Bewegungszustandes der Theile des starren Systemes vernichtet, obwohl denselben noch theilweise verschiedene, nämlich ihren Abständen von der augenblicklichen Drehungsaxe proportionale Linear-Geschwindigkeiten zukommen. Dazu besitzen alle Theile des starren Systems eine gemeinschaftliche

Winkelgeschwindigkeit und eine gemeinschaftliche Translationsgeschwindigkeit, so dass ein System, dem unsere Torsionsgeschwindigkeiten fehlen, als »innerlich unterschiedlos« zu erachten ist.

§ 15. Eine andere nicht minder wichtige Frage ist die nach der Bedeutung der die Rotationsgrössen und Torsionsgrössen eines Atomensystemes beherrschenden Integralgleichungen (37) für die Theorie der stationären Bewegungszustände. Wir können dieselbe nur gering achten. Denn die für ihre Giltigkeit vorausgesetzte Beschränkung, dass ein Atomsystem keinen anderen, als seinen eigenen inneren Kräften ausgesetzt sein solle, ist, da sich kein Theil des Universums auf die Dauer dem Einflusse seiner Umgebung vollständig entziehen kann, nur eine mathematische Fiction. Es kommt im Gegentheil gerade darauf an, im Falle des Daseins äusserer Einwirkungen auf Atomensysteme die Gesetze derjenigen inneren Bewegungen zu erforschen, welche, obwohl durch innere und äussere Kräfte beschleunigt, dennoch in festem Zusammenhange und einheitsvollem Einklange in der Art stehen, dass das Atomsystem trotz unermesslich rascher innerer Erschütterungen gegenüber der Umgebung dieselbe Natur bewahrt. Wir nehmen deshalb keinen Anstand, zu behaupten, dass die Probleme der Statik nur eine ideelle Wichtigkeit besitzen, weil wir nicht daran zweifeln, dass nirgends im Universum — nicht einmal relatives, geschweige denn absolutes — Gleichgewicht herrscht; vielmehr besteht die Erhaltung des Bestehenden einzig in der Unveränderlichkeit der mittleren Werthe veränderlicher Grössen, also in periodischen Schwankungen um Mittelwerthe, die in gesetzmässiger Abwechslung erreicht und verlassen werden, um wieder erreicht und wieder verlassen zu werden. Wenn nun auch die zu begründende Mechanik des chemischen Molecüles die Flächensätze, auf welche die Mechanik des Himmels stolz ist, aus dem Grunde durchaus entbehren muss, weil sie durch äussere Kräfte, die nicht den bekannten Bedingungen genügen, von Grund aus aufgehoben werden, so kann dies die weitere Verfolgung des Gedankens nicht verhindern, die Fundamentaltheoreme der modernen mechanistisch-atomistischen Chemie-Physik durch eine der thatsächlichen Gestaltung der Stoffgebilde treuer Rechnung tragende Umbildung und Erweiterung der allbekannten dynamischen Integraltheoreme zu gewinnen und von solchen allgemeinen Integralen der Mechanik der Atome und Molecüle als den obersten Naturgesetzen auszugehen. Dann aber muss der mathematische Verstand in dem Bestreben, die Bewegungsvorgänge der natürlichen Wirklichkeit mit den Gewalten der Analysis bis zu ihrem letzten Grunde, der in Anziehung oder Abstossung geäusserten Fernwirkungsfähigkeit der Materie zurückzuführen, als Form der Grundgesetze der sich erhaltenden Erscheinungswelt die nur in Gleichungen in voller Schärfe ausgedrückte gegenseitige Compensation veränderlicher Grössen zu Constanten anerkennen. In der That, dies ist die canonische

Form der allgemeinsten Integraltheoreme der Mechanik, die sowohl auf den Fundamenten der Geometrie des Raumes als auf den Grundgleichungen der Bewegung ruhen. Aber diese letzteren Differentialgleichungen leisten an sich nichts weiter, als dass sie die Kräfte durch die Beschleunigungen messen und schweigen bei dem allgemeinsten Probleme der Dynamik, den der *n Körper* (oder vielmehr *Puncte*) vollständig über den Zusammenhang der Einzelbewegungen. Indem wir also die Unmöglichkeit anerkennen, die dynamischen Differentialgleichungen, so wie sie nun einmal sind, zu integriren, suchen wir, ohne eine von jeder Bedingung freie Giltigkeit eines Naturgesetzes zu beanspruchen, vielmehr die Zusammengehörigkeit von Differential-Bedingungen und Integral-Theoremen zu erforschen, ein logisches Verhältniss analytischer Relationen, auf welches in dem geschichtlichen Entwicklungsgange derartiger Probleme namentlich Hamilton's und Jacobi's formale Untersuchungen uns hinzudeuten scheinen.

§ 16. So können wir denn die »Fundamentalprobleme der Molecularmechanik« leicht in wenige Worte fassen, wenn wir folgende Definitionen geben dürfen:

1. »Eine dynamische Function ist ein mathematischer Ausdruck, zusammengesetzt aus: den unveränderlichen Massen und Hauptträgheitsmomenten der Atome, den unveränderlichen Massen und den veränderlichen augenblicklichen Hauptträgheitsmomenten der Molecüle, den Ortsbestimmungsstücken der Massenmittelpunkte der Atome und Molecüle, den Bestimmungsstücken der Richtungen der Hauptaxen der Atome und Molecüle.«
2. »Eine kinetische Function ist ein mathematischer Ausdruck, der neben den vorauf genannten Grössen noch deren nach der Zeit genommene Differentialquotienten enthält, nach deren Ordnung wir (in der bei Differentialausdrücken üblichen Weise) auch die Ordnung jener bemessen.

Dynamische Functionen, d. h. Kräfte, Kräftepaare, Kräftefunctionen, sind stets von der Lagerungsweise der Bestandtheile von Massen-Systemen abhängig und dafür characteristisch. Kinetische Functionen, z. B. lebendige Kräfte, Spannkräfte, Bewegungsgrössen etc., sind stets von dem Bewegungszustand der Theile von Massen-Systemen abhängig und dafür characterisch.

An diese Definitionen reihen sich nun unsere aus allen früheren Betrachtungen durch Abstraction gewonnenen Probleme:

I. Alle denkbaren dynamischen Functionen für Systeme von Monaden, Atomen und Molecülen zu bestimmen.

II. Alle denkbaren kinetischen Functionen erster und zweiter Ordnung für alle möglichen inneren Bewegungen in solchen Systemen zu bestimmen.

III. Mittelst des bekannten Zusammenhanges zwischen kinetischen Functionen zweiter Ordnung und dynamischen Functionen alle mit den vorhandenen Kräften der Analysis erreichbaren Integralgesetze des Mikrokosmos zu bestimmen.

Nach diesem Gedankengange wollen wir versuchen, zur Erkenntniss des Zusammenhanges beizutragen, der zwischen den Ursachen von Bewegungsveränderungen und den Bewegungen selbst besteht, worin das Endziel aller mathematisch-physikalischen Speculation gelegen ist.

Viertes Capitel.

Untersuchung der lebendigen Kraft eines Systemes von Atomen und Monaden.

§ 17. Das virtuelle Beschleunigungsmoment und seine Ueberführung in tangentiale Elementararbeit d. h. in das Differential der totalen lebendigen Kraft.

§ 18. Zerlegung der »gesammten lebendigen Kraft« eines Systemes von Atomen und Monaden. Die absolute lebendige Kraft der Translation des Atomensystemes. Die relative lebendige Kraft der Translation der Atome. Die relative lebendige Kraft der Torsion der Atome. Die relative lebendige Kraft der Rotation des Atomensystemes. Die lebendige Kraft der Rotation aller einzelnen Atome.

§ 19. Entstehung der partiellen lebendigen Kräfte durch Integration partieller Elementararbeiten.

Wir untersuchen die analytische Form der gesammten lebendigen Kraft, welche einem in seinem allgemeinsten Bewegungszustande befindlichen Systeme von chemischen Atomen und Monaden innewohnt.

§ 17. Bezeichnen wir wiederum, wie am Anfang von Cap. 3 durch x, y, z die auf die festen Axen bezogenen Coordinaten einer Monade dm eines Atomes m des Systemes, so geht das virtuelle Beschleunigungsmoment

$$\partial\omega = (\frac{d^2x}{dt^2}\,\partial x + \frac{d^2y}{dt^2}\,\partial y + \frac{d^2z}{dt^2}\,\partial z)\,dm$$

dieser Monade, wenn wir über die virtuellen Variationen die Annahmen

$$\partial x = \frac{dx}{dt}\,\partial t \qquad \partial y = \frac{dy}{dt}\,\partial t \qquad \partial z = \frac{dz}{dt}\,\partial t \tag{1}$$

machen, über in das Differential ihrer lebendigen Kraft, d. h. in

(2) $$\partial\omega = dm\left(\frac{dx}{dt}\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{dy}{dt}\frac{d^2y}{dt^2} + \frac{dz}{dt}\frac{d^2z}{dt^2}\right)\partial t$$

Nun ist für diesen Fall die Integration sofort vollziehbar und liefert für die »gesammte lebendige Kraft F des Systemes von Atomen« den Werth

(3) $$F = \frac{1}{2}\Sigma\int\left(\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right)dm$$

Hierin bezieht sich die Integration oder continuirliche Summation auf die stetig an einander gelagerten Monaden aller einzelnen Atome und die durch das übliche gewöhnliche Summenzeichen angedeutete discontinuirliche Summation auf die in unbestimmter Anzahl vorhanden gedachten chemischen Atome. Wir verstehen auch hier unter

(4) $$1)\ \int dm = m \qquad 2)\ \Sigma m = M$$

erstens die Masse eines chemischen Atomes d. h. die Summe der Massen aller seiner Monaden und zweitens die Masse des ganzen Atomensystemes d. h. die Summe der Massen der einzelnen chemischen Atome.

§ 18. Nun setzt sich die Geschwindigkeit x' eines äussersten Atombestandtheiles dm, geschätzt in der Richtung der festen x-Axe, nach der Formel

$$x' = \frac{dx}{dt} = \frac{dA}{dt} + \frac{dx}{dt} + \frac{d\xi}{dt}$$

zusammen aus der Geschwindigkeit $\frac{dA}{dt}$ des Massenmittelpunktns des Atomensystemes, aus der Geschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ des Massenmittelpunktes des jene Monade enthaltenden Atomes in Bezug auf den augenblicklichen Massenmittelpunkt und endlich aus der Geschwindigkeit $\frac{d\xi}{dt}$ der Monade in Bezug auf den Massenmittelpunct des sie enthaltenden Atomes. Fügen wir zu dem in Gedanken gebildeten Quadrate dieser auf die feste x-Axe bezogenen Geschwindigkeit noch die Quadrate der beiden anderen zu einander und auf jener senkrechten Geschwindigkeiten, so wird

(5) $$F = T + F_1 + F_2$$

wenn wir setzen

(6a) $$T = \frac{1}{2}M\left(\left(\frac{dA}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dB}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dC}{dt}\right)^2\right)$$

(6b) $$F_1 = \frac{1}{2}\Sigma m\left(\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right)$$

(6c) $$F_2 = \frac{1}{2}\Sigma\int\left(\left(\frac{d\xi}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\zeta}{dt}\right)^2\right)dm$$

d. h. wenn wir verstehen: unter T die »absolute lebendige Kraft der Trans-

lation des Atomensystemes, dessen Gesammtmasse in seinem augenblicklichen Massenmittelpunkte vereinigt sein könnte«; unter F die »relative lebendige Kraft der Translation der Atome des Systemes in Bezug auf dessen augenblicklichen Massenmittelpunct, wobei die einzelnen Massen jener in ihren verschiedenen Massenmittelpuncten concentrirt sein könnten«; endlich unter F_2 die »Summe der lebendigen Kräfte der einzelnen Atome um ihre respectiven Massenmittelpuncte.«

Wir sind zu dieser Reduction berechtigt, weil wir in Folge der Grundeigenschaft sowohl des augenblicklichen Massenmittelpunctes des Atomensystems, als auch der in ihnen unveränderlichen Massenmittelpuncte der einzelnen Atome die Gleichungen haben:

$$\frac{dA}{dt}\Sigma m\frac{dx}{dt}+.+.=0 \qquad \Sigma\frac{dx}{dt}\int\frac{d\xi}{dt}dm+.+.=0 \qquad \frac{dA}{dt}\Sigma\int\frac{d\xi}{dt}dm+.+.=0 \quad (7)$$

Denn hierbei werden die möglichen numerischen Werthe der linken Seiten einfach in die übrigbleibenden Terme gedrängt und nur eine Vereinfachung der Form d. h. der Berechnungsweise herbeigeführt. — Der erste Theil (6a) der gesammten lebendigen Kraft unseres Systemes ist vorläufig nicht mehr Gegenstand der Untersuchung. Um so mehr jedoch der zweite (6b). Transformiren wir denselben mittelst der früheren Geschwindigkeitsausdrücke (§ 11; 16) für die inneren beweglichen Axen des Atomensystemes, so wird

$$F_1 = \frac{1}{2}\Sigma m\,(u'^2 + v'^2 + w'^2) \qquad (8)$$

Führen wir in diesen Ausdruck die dort gegebenen Werthe (17a) ein, so haben wir

$$F_1 = T + E + P \qquad (9)$$

indem wir setzen

$$T = \frac{1}{2}\Sigma m\left(\left(\frac{du}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dv}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dw}{dt}\right)^2\right) \qquad (10a)$$

$$E = \Sigma m\left(\xi\frac{du}{dt} + \eta\frac{dv}{dt} + \zeta\frac{dw}{dt}\right) \qquad (10b)$$

$$P = \frac{1}{2}\Sigma m\,(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \qquad (10c)$$

Es ist nun sofort klar, dass T die »relative lebendige Kraft der Translation« sämmtlicher in ihren Massenmittelpuncten concentrirt gedachten chemischen Atome bedeutet, wenn die Bewegungen dieser Puncte auf die als ruhend gedachten Richtungen der augenblicklichen Hauptträgheitsaxen ihres Systemes bezogen und zugleich von dem veränderlichen Orte des augenblicklichen Massenmittelpunctes des Systemes aus gerechnet werden.

Setzen wir in den Ausdruck (10b) die Werthe (§ 11; 17b) ein, so wird

$$(11)\quad E = \Sigma m\Big((kw - lv)\frac{du}{dt} + (lu - hw)\frac{dv}{dt} + (hv - ku)\frac{dw}{dt}\Big)$$

$$(11a)\quad = \Sigma m\Big(h\,(v\frac{dw}{dt} = w\frac{dv}{dt}) + k\,(w\frac{du}{dt} = u\frac{dw}{dt}) + l\,(u\frac{dv}{dt} = v\frac{du}{dt})\Big)$$

Setzen wir also wieder

$$U' = \Sigma m\,(v\frac{dw}{dt} - w\frac{dv}{dt})\quad V' = \Sigma m\,(w\frac{du}{dt} - u\frac{dw}{dt})\quad W' = \Sigma m(u\frac{dv}{dt} - v\frac{du}{dt})$$

so gelangen wir zu der endgiltigen Form

$$(11b)\qquad E = hU' + kV' + lW'$$

Wir nennen diesen Theil der gesammten lebendigen Kraft eines Atomensystemes die »relative lebendige Kraft der Torsion aller einzelnen Atome des Systemes um dessen augenblicklichen Hauptträgheitsaxen«.

Diese Grösse entsteht, wie man aus (11a) ersieht, indem man die Determinante dritten Grades, deren Elemente durch die Rotationsgeschwindigkeiten des ganzen Systemes, die Coordinaten der einzelnen Atommassenmittelpuncte und deren Geschwindigkeiten (sämmtlich bezogen auf die augenblicklichen Hauptträgheitsaxen) gegeben sind, mit der Masse des betreffenden Atoms multiplicirt und die Summe aller dieser Producte über das ganze Systems nimmt.

Durch dieselbe Substitution wird der dritte Theil (10c) verwandelt in

$$P = \frac{1}{2}\,\Sigma m\,\Big((kw - lv)^2 + (lu - hw)^2 + (hv - ku)^2\Big)$$

Um ihre Enstehung aus einer symmetrischen Determinante zweiten Grades zu veranschaulichen, schreiben wir diese Grösse in der Form

$$E = \frac{1}{2}\,\Sigma m \begin{vmatrix} h^2 + k^2 + l^2\,, & hu + kv + lw \\ hu + kv + lw\,, & u^2 + v^2 + w^2 \end{vmatrix}$$

Indem wir jetzt für die augenblicklichen Hauptträgheitsaxen und für die auf sie bezogenen Trägheitsmomente die Definitonen

$$(12)\qquad 0 = \Sigma mvw \qquad 0 = \Sigma mwu \qquad 0 = \Sigma muv$$

$$(13)\qquad A = \Sigma m\,(v^2 + w^2) \qquad B = \Sigma m\,(w^2 + u^2) \qquad \Gamma = \Sigma m\,(u^2 + v^2)$$

festsetzen, gelangen wir zu der definitiven Form

$$(14)\qquad P = \frac{1}{2}\,(Ah^2 + Bk^2 + \Gamma l^2)$$

Wir nennen diese Grösse die »relative lebendige Kraft der Rotation des Atomsystemes um seine (in ihm beweglichen) Hauptträgheitsaxen«, wobei die Massen der Atome in ihren Massenmittelpuncten concentrirt zu denken sind.

Der dritte Theil (6c) der gesammten lebendigen Kraft muss eine endgiltige Form annehmen, die wir aus derjenigen von (6b) durch die Be-

schränkung ableiten können, dass keine relativen Verschiebungen sei es in einem Systeme von Massenmittelpunkten, sei es in einem Systeme von Monaden, eintreten, wobei, wenn einmal Starrheit der Anordnung festgesetzt ist, deren damit nothwendig verbunden Stetigkeit nur in der Bezeichnung, nicht aber in der Herleitung Aenderungen nöthig macht. Lassen wir also die veränderlichen, auf bewegliche, in jedem Zeitpunct besonders ausgezeichnete Axen bezogenen Trägheitsmomente A, B, Γ in die unveränderlichen Hauptträgheitsmomente A, B, C eines Atomes m übergehen, die wir durch

$$A = \int (b^2 + c^2)\, dm \qquad B = \int (c^2 + a^2)\, dm \qquad C = \int (a^2 + b^2)\, dm$$

definiren, und verstehen unter h, k, l die veränderlichen Winkelgeschwindigkeiten, mit denen sich ein Atom um seine in ihm unbeweglichen Hauptträgheitsaxen dreht, so verwandelt sich jener Theil in

$$R = \frac{1}{2} \Sigma (Ah^2 + Bk^2 + Cl^2) \tag{15}$$

und repräsentirt uns die »Summe der relativen lebendigen Kräfte der Rotation aller in dem System vorhandenen Atome« um deren Massenmittelpuncte oder vielmehr um gewisse gerade Linien, die jedoch, durch diese Puncte resp. hindurchgehend, nicht nur im Raume, sondern auch in den Atomen ihre Lagen ändern. Fassen wir diese Resultate zusammen, so ist die gesammte lebendige Kraft eines Systemes von Atomen in dessen »partielle lebendige Kräfte« (6a, 10a, 11b, 14, 15) zu zergliedern nach der Formel

$$F = T + T + E + P + R \tag{16}$$

Es sind die Verhältnisse der mittleren numerischen Werthe dieser partiellen lebendigen Kräfte eines Atomensystemes, die wegen der deutlich hervortretenden mechanischen Bedeutung der hier unterschiedenen Grössen von vorzüglicher Bedeutung sind. Wir bemerken noch, dass diese numerischen Werthe von der besonderen Art der Anordnung der Atome des Systemes und ihrer Gestalt abhängig werden, da die ihnen zu Grunde liegenden Formen (10b, 14, 15) die ursprünglichen Bestimmungsstücke enthalten. Alle diese feineren Unterschiede sind in dem allgemeinen Ausdruck (3) noch bis zur Unkenntlichkeit verwischt; wir haben sie jedoch aus ihm durch strenge Sonderung der Bewegungsarten hervorgezogen.

§ 19. Nun aber entsteht, da diese verschiedenen Theile der »gesammten lebendigen Kraft« eines Atomensystemes untereinander vollkommen wesensgleich sind d. h. da sie als mechanische Arbeitsgrössen durch dasselbe Maas gemessen werden, die hochwichtige Frage, welchen Gesetzen die gegenseitige Verwandlung der partiellen lebendigen Kräfte der absoluten und relativen Translation, der Rotation und der Torsion eines Atomensystemes unterliegt, wenn die Summe derselben entweder constant oder einen nur von den ursprünglichen Bestimmungsstücken der Atome des Systemes abhängigen Werth erhält oder wenn endlich über die

(periodischen) Bewegungen der Atome besondere allgemeine Voraussetzungen gemacht werden. Gehen wir zurück auf die partiellen Beschleunigungsmomente (§ 13; 19). Ersetzen wir in ihnen die Variationen ∂u, ∂v, ∂w der Atommassenmittelpuncte durch die Grössen $\frac{du}{dt}.dt, \frac{dv}{dt}.dt, \frac{dw}{dt}.dt$, so liefert die Summation aller aus $\partial_1 \tau$ herfliessenden Ausdrücke das Differential von T(10a) d. h. diejenige elemmentare Arbeit, welche, je nach dem sie positiv oder negativ ist, entweder für die Verstärkung der nach den als ruhend gedachten Hauptträgheitsaxen des Systemes zerlegten Geschwindigkeiten der Atommassenmittelpuncte im Allgemeinen verbraucht wird oder durch Abschwächung derselben im Allgemeinen gewonnen wird. Durch besondere Umstände nämlich kann es im ersten resp. zweiten Falle dahin kommen, dass die Geschwindigkeiten einzelner Atome abnehmen resp. zunehmen. Aber für eine endliche Zeitstrecke kann die Grösse T, wie sie es immer sein muss, nur positiv sein. Dieselben Annahmen geben statt der Grösse $\partial_2 \tau$ eine identisch verschwindende Determinante; sie liefern ferner in der Summe aller aus $\partial_3 \tau$ hergeleiteten Ausdrücke in Anbetracht der Formeln (§ 13; 38) den einen Theil des Differentials von E (11b), nämlich

$$\left(\frac{dh}{dt} U' + \frac{dk}{dt} V' + \frac{dl}{dt} W'\right) dt$$

Endlich ergeben die genannten Annahmen statt $\partial_4 \tau$ mit Rücksicht auf die für die ausgezeichneten Axen des Systemes geltenden Formeln (§ 13; 23) den einen Theil des Differentials der Grösse P (14), jedoch mit dem negativen Zeichen, also

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{dA}{dt} h^2 + \frac{dB}{dt} k^2 + \frac{d\Gamma}{dt} l^2\right) dt$$

Die fehlenden Theile der Differentiale der partiellen lebendigen Kräfte entwickeln wir leicht aus den Gleichungen (§ 13; 32), wenn wir die Variationen ∂u, ∂v, ∂w (§ 13; 12) der Winkel, welche das ganze Atomensystem um seine inneren Axen einzeln beschreibt, der obigen Vertauschung vollkommend entsprechend, in h dt, k dt, l dt verwandeln. Dann erhalten wir aus den linken Seiten dieser Gleichungen die Ausdrücke

$$+\left(\frac{dA}{dt} h^2 + \frac{dB}{dt} k^2 + \frac{d\Gamma}{dt} l^2\right) dt \quad + \left(A h \frac{dh}{dt} + B k \frac{dk}{dt} + \Gamma l \frac{dl}{dt}\right) dt \quad + \left(h \frac{dU'}{dt} + k \frac{dV'}{dt} + l \frac{dW'}{dt}\right)$$

Die Verbindung der beiden Systeme von Differentialgleichungen (§ 13; 13, 14) ist, wie wir jetzt erkennen, sogar nothwendig, um bei der Addition aller jetzt gewonnenen Differentiale das genaue Differential der Grösse P (14) zu erhalten. Bilden wir noch den der Summe aller dieser Differentiale oder Elementararbeiten gleichwerthigen Ausdruck, so folgt die Differentialgleichung

$$\left(\frac{dT}{dt} + \frac{dE}{dt} + \frac{dP}{dt}\right) = \Sigma\left(\Xi \frac{du}{dt} + H \frac{dv}{dt} + Z \frac{dw}{dt}\right) + (Ah + Mk + Nl) \tag{17}$$

die in dieser Form eine Integration nur dann zulässt, wenn die Kräfte Ξ, H, Z,

welche den Massenmittelpunct eines Atomes in den Richtungen der augenblicklichen Hauptträgheitsaxen des Atomensystemes angreifen, die (negativen) partiellen, in eben diesen Richtungen genommenen Derivirten einer und derselben Function Ω_2 der Coordinaten der Atommassenmittelpuncte sind, und wenn zugleich die Drehungsmomente A, M, N, welche die Rotation des Atomensystemes um dieselben Axen beschleunigen, die negativen partiellen Differentialquotienten eben derselben Function Ω_2 in Bezug auf die bei der Rotation beschriebenen Winkelelemente sind. Wir halten diese Frage für jetzt noch offen. — Da aber ganz ähnliche Betrachtungen und Rechnungen mit den Gleichungen (§ 13; 33) vorgenommen werden können, welche für die selbständigen Rotationen der Atome um ihre Massenmittelpunkte gelten, so dürfen wir für die Gesammtheit dieser Drehungen die Gleichung

$$\frac{dR}{dt} = \Sigma\,(Lh + Mk + Nl) \tag{18}$$

aufstellen und haben die ähnliche Frage zu erledigen, ob sich die Drehungsmomente L, M, N, welche zu Axen die Hauptträgheitsaxen der einzelnen Atome haben, sämmtlich als die (negativen) partiellen, auf die Elemente der Umdrehungswinkel bezogenen Differentialquotienten einer und derselben Function Ω_3 der Bestimmungsstücke der Positionen der Atome darstellen lassen.

Alle diese Fragen drängen darauf hin, für die Kräfte, die Kräftepaare und die Kräftefunction, von denen jene die unter dem Einflusse anderer Atomensysteme stehende innere und äussere Bewegung eines betrachteten Atomensystemes beschleunigen, während diese die (tangentiale) Integral-Arbeit bestimmt, ähnliche Zerlegungen, wie für die im Vorangegangenen behandelten kinetischen Ausdrücke, zu versuchen, so zwar, dass die Theile der genannten dynamischen Functionen lediglich abhängen möchten von den Entfernungen der Massenmittelpunncte je zweier Atomensysteme, von den Winkeln, welche die Hauptaxen beider Systeme mit einander und der Verbindungslinie ihrer Centren bilden und endlich sowohl von den Abständen der Massenmittelpuncte der einzelnen Atome von demjenigen des aus ihnen bestehenden Systemes, als auch von den Neigungswinkeln der Hauptaxen der Atome gegen diejenigen ihres Systemes. Da aber die Verfolgung dieses Gedankens uns für jetzt zu weit von dem im 1. Capitel vorgezeichneten Wege zur Untersuchung der Integral-Arbeiten der Centrifugalkräfte entfernen würde, und zugleich die Betrachtnng der »Spannkräfte« diejenige der »lebendigen Kräfte« ergänzen soll, untersuchen wir erst die »innere normale Energie« eines Atomensystemes und die Bedingungen ihrer Werth-Erhaltung, um erst dann die angedeutete Entwicklung jener dynamischen Functionen in möglichst kurzen Zügen vorzunehmen.

Fünftes Capitel.

Untersuchung über die Spannkräfte eines Systemes von Atomen und Monaden.

Wir durchdrangen den Begriff der mechanischen Arbeit, bis wir zu dem klaren Bewusstsein der Nothwendigkeit gelangten, neben der sich längs der Bahncurven der Monaden vollziehenden Anhäufung der tangentialen Componenten der verursachten Beschleunigungen und der diese verursachenden Fernwirkungen auch diejenigen Resultate zu untersuchen, welche die Anhäufung der nur bei einer geradlinigen Bewegung der Monaden verschwindenden normalen Beschleunigungscomponenten oder Centrifugalkräfte ergiebt, und zugleich auch das Ergebniss zu betrachten, welches die längs derselben Wege erfolgende Anhäufung der aus der Ferne kommenden dynamischen Gegenwirkungen gegen die Centrifugalkräfte liefert. Als wir den analytischen Ausdruck (§ 1; 22) für das Product der Centrifugalkraft einer in einer beliebigen Raumkurve sich bewegenden Monade in ihre Geschwindigkeit als Function der Geschwindigkeiten und Beschleunigungen darstellten, brachte uns die Irrationalität desselben zu der Erkenntniss, dass wir statt der Einen resultirenden Centrifugalkraft-Arbeit deren Projectionen in dreien zu einander senkrechten Ebenen betrachten müssten. Wir bildeten, gehorsam der analytischen Nothwendigkeit, aus den Grundgleichungen der an sich noch freien Bewegungen aller Monaden ein System von Gleichungen

$$\Sigma m \left(\frac{dy}{dt}\frac{d^2z}{dt^2} - \frac{dz}{dt}\frac{d^2y}{dt^2}\right) - \Sigma\left(\frac{dy}{dt}Z - \frac{dz}{dt}Y\right) = 0$$
$$\Sigma m \left(\frac{dz}{dt}\frac{d^2x}{dt^2} - \frac{dx}{dt}\frac{d^2z}{dt^2}\right) - \Sigma\left(\frac{dz}{dt}X - \frac{dx}{dt}Z\right) = 0 \qquad (1)$$
$$\Sigma m \left(\frac{dx}{dt}\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{dy}{dt}\frac{d^2x}{dt^2}\right) - \Sigma\left(\frac{dx}{dt}Y - \frac{dy}{dt}X\right) = 0$$

das uns, wenn sich für jede derselben eine Integration nach der Zeit vollziehen lässt, neue mechanische Integraltheoreme in der erläuterten canonischen Form liefern muss, so zwar, dass eine aus den Bestimmungsstücken der Bewegung gebildete kinetische Function sich mit einer aus den Bestimmungsstücken der Lagen gebildeten dynamischen Function durch Addition entweder zu einer unveränderlichen Grösse oder zu einer in feste Grenzen eingeschlossenen periodischen Function zusammensetzt. Wir betrachten diese Differentialgleichungen als die Grundgleichungen der Theorie der stationären Bewegungszustände, welche die Selbsterhaltung im Makrokosmos und Mikrokosmos ausmachen. Die Gleichungen (1) ergeben sich aber. auch, wenn mann für die Coordinatenvariationen in dem virtuellen Beschleunigungsmomente (§ 13; 2)

$$\delta\omega = \left(\frac{d^2x}{dt^2}\delta x + \frac{d^2y}{dt^2}\delta y + \frac{d^2z}{dt^2}\delta z\right) dm$$

welches sich auf eine als Massenelement dm geschriebene Monade des Systemes bezieht, die mit denen in (§ 17; 1) vollständig gleichgeordneten Annahmen macht:

$$\begin{array}{llll} 1) & \delta x = 0 & \delta y = -\frac{dz}{dt}\delta t & \delta z = \frac{dy}{dt}\delta t \\ 2) & \delta x = \frac{dz}{dt}\delta t & \delta y = 0 & \delta z = -\frac{dx}{dt}\delta t \\ 3) & \delta x = -\frac{dy}{dt}\delta t & \delta y = \frac{dx}{dt}\delta t & \delta z = 0 \end{array} \qquad (1a)$$

und diese Substitutionen auch in dem damit gleichwerthigen Momente der Kräfte vornimmt. Auch dieser Umstand beweist uns, dass die gedachten Differentialgleichungen durchaus auf gleicher Stufe des Ranges mit derjenigen stehen, die dem Theorem von der Erhaltung der lebendigen Kräfte zu Grunde liegt.

Beziehen wir nun, um die genannten Grundgleichungen für die verschiedenen Bewegungen des Systems zu spalten, den Ausdruck

$$X''' = \Sigma \int (y'z'' - z'y'')\, dm \qquad (2)$$

auf ein System von Atomen mit den Massen m, deren jedes sich aus Massenelementen dm stetig und starr zusammensetzt, indem wir die Coordinaten der letzten Massenpuncte, ebenso ihre Geschwindigkeiten und Beschleunigungen in den Richtungen der festen Axen von dem festen Nullpunct aus

rechnen, so dürfen wir, weil sich die z. B. auf die feste x-Axe bezogene Geschwindigkeit $\mathbf{x}'$ resp. Beschleunigung $\mathbf{x}''$ nach der Formel

$$\mathbf{x}' = A' + x' + \xi' \qquad \text{resp.} \qquad \mathbf{x}'' = A'' + x'' + \xi''$$

zuerst aus der Geschwindigkeit A' resp. Beschleunigung A'' des Massenmittelpunctes des Atomensystemes, dann aus der auf den letzten Punct bezogenen Geschwindigkeit x' resp. Beschleunigung x'' des Massenmittelpunctes des betreffenden Atomes m und endlich aus der wiederum auf diesen letzten Punct bezogenen Geschwindigkeit ξ' resp. Beschleunigung ξ'' der Monade dm zusammensetzt, für jenen Ausdruck (2) eine Reduction in der Formel

$$\mathbf{X}''' = M(B'C'' - C'B'') + \Sigma m(y'z'' - z'y'') + \Sigma \int (\eta'\zeta'' - \zeta'\eta'')\,dm \tag{3}$$

vollziehen, da wir wegen der Eigenschaften des augenblicklichen Massenmittelpunctes des Systemes und wegen derjenigen der Massenmittelpuncte aller einzelnen Atome die Gleichungen haben:

$$\Sigma m(y'C'' - z'B'') = 0 \qquad \Sigma \int (\eta'C'' - \zeta'B'')\,dm = 0 \qquad \Sigma \int (\eta'z'' - \zeta'y'')\,dm = 0$$
$$\Sigma m(B'z'' - C'y'') = 0 \qquad \Sigma \int (B'\zeta'' - C'\eta'')\,dm = 0 \qquad \Sigma \int (y'\zeta'' - z'\eta'')\,dm = 0$$

Der Ausdruck (2) welcher die Summe der von allen Monaden des Systemes herrührenden Centrifugalkräfte-Arbeiten repräsentirt, zerlegt sich also in drei Theile (3), von denen der erste sich nur auf den Massenmittelpunct des Atomensystemes bezieht, in welchem die ganze Masse des letzteren vereinigt zu denken ist, und desshalb bis auf Weiteres ausser Acht gelassen wird. Der zweite Theil umfasst die in der festen yz-Ebene zur Entstehung und Anhäufung gelangenden elementaren Centrifugalkräfte-Arbeiten, soweit sie von den in ihren Massenmittelpuncten concentrirten Atomen nnd nur von deren auf den System-Massenmittelpunct bezogenen Bewegungen herrühren. Der dritte Theil schliesst in sich die in derselben festen Ebene entstehenden und beharrlich sich anhäufenden elementaren Arbeitsgrössen, welche von den durch die Drehung eines jeden Atomes um seinen Massenmittelpunct entwickelten Centrifugalkräften ihren Ursprung nehmen. Wir haben, um den Zusammenhang des Systemes, d. h. seinen stationären Bewegungszustand in Bezug auf seinen Massenmittelpunct zu erforschen, nur die beiden letzten Theile zu untersuchen, da es für den inneren Zusammenhang des Systemes offenbar gleichgiltig ist, wohin auch im Raume dasselbe mit seiner ganzen Masse getragen werde. Dagegen muss die Untersuchung über den inneren Zusammenhang eines Aggregates von Molecülen an die Terme von der Art des ersten Gliedes in (3) anknüpfen. Dann aber ersehen wir, dass die Frage nach den Bedingungen und der Beschaffenheit des Zusammenhanges der Atome eines einzigen Molecüles nnd die gleichlautende Frage für ein Aggregat von Molecülen wegen der übereinstimmenden Form der Grundgleichungen durch dieselbe mathematisch-mechanische Theorie zur Erledigung gebracht wird. Denn es genügt, in dem ersten Term der rechten Seite von (3) und den beiden anderen auf die festen Ebenen der zx und xy bezogenen Ausdrücke statt der Producte der Masse M

des Atomensystemes in die Beschleunigungen A'', B'', C'', seines Schwerpunctes die diesen angreifenden Kräfte X_0, Y_0, Z_0 zusetzen, um die Grundgleichungen der stationären Bewegungen der einzelnen zu einem Aggregat vereinigten Molecüle zu erhalten, nämlich:

$$\begin{aligned} M(B'C'' - C'B'') &= B'Z_0 - C'Y_0 \\ M(C'A'' - A'C'') &= C'X_0 - A'Z_0 \\ M(A'B'' - B'A'') &= A'Y_0 - B'X_0 \end{aligned} \tag{4}$$

Ersetzen wir gleichfalls in dem zweiten Term die »bewegenden Kräfte« mx'', my'', mz'' der einzelnen Atome durch die an ihren Massenmittelpuncten angebrachten Kräfte **X**, **Y**, **Z**, so haben wir für die relative Bewegung des ganzen Systemes um seinen augenblicklichen Massenmittelpunct die Gleichungen

$$\begin{aligned} \Sigma m(y'z'' - z'y'') &- \Sigma(y'\mathbf{Z} - z'\mathbf{Y}) = 0 \\ \Sigma m(z'x'' - x'z'') &- \Sigma(z'\mathbf{X} - x'\mathbf{Z}) = 0 \\ \Sigma m(x'y'' - y'x'') &- \Sigma(x'\mathbf{Y} - y'\mathbf{X}) = 0 \end{aligned} \tag{5}$$

Zu den linken Seiten dieser denken wir uns nach der Reihe den letzten Term in (3) und die beiden anderen ihm analogen hinzugefügt und zugleich die mit den genannten gleichwerthigen Ausdrücke in den Geschwindigkeiten und den statt der Beschleunigungen eintretenden Kräfte hinweggenommen, so dass die erste der letzten Gleichungen auf ihrer linken Seite noch um die Terme

$$\Sigma\int(\eta'\zeta'' - \zeta\eta'')\,dm - \Sigma\int(\eta'Z - \zeta'Y) \tag{5a}$$

erweitert wird.

Wir dürfen diese Uebereinkunft zu Gunsten der Kürze der Formeln um so leichter treffen, als die hinzuzudenkenden Terme aus den hingeschriebenen hier und in Zukunft sich leicht ableiten lassen. Diese so verallgemeinerten Gleichungen (5) legen wir der mathematischen Theorie der Entstehung und der Beharrung eines chemischen Molecüles zu Grunde, deren Prinzip wir darin suchen, dass »die Summe der in einer jeden von drei auf einander senkrechten festen Ebenen des Raumes verrichteten Arbeiten der Centrifugalkräfte aller in ihrer Vereinzelung gedachten Monaden aller Atome eines Systemes, welche Arbeitsgrössen wir jedoch nur auf dessen Massenmittelpunkt beziehen, vermehrt um einen nur die ursprünglichen Bestimmungsstücke der relativen Lage der Atome enthaltenden Ausdruck durchaus constant sein muss während der Zeit, wo das Atomensystem ein chemisches Molecül repräsentiren soll.«

§ 21. Wir sahen schon früher die Nothwendigkeit voraus, bei der Behandlung der Gleichungen (5) von festen Coordinatenebenen zu beweglichen überzugehen. Indem wir nun in den auf einen Atommassenmittelpunct bezüglichen drei Differentialausdrücken

$$x''' = y'z'' - z'y'' \qquad y''' = z'x'' - x'z'' \qquad z''' = x'y'' - y'x'' \tag{6}$$

für die Geschwindigkeiten und Beschleunigungen die Werthe (§ 11; 16, 18) einsetzen, verwandeln sich dieselben. die ihrer Form nach Determinanten

sind, vermöge bekannter Reductionsformeln (§ 11; 10c) in die linearen Functionen

(7) $x''' = \alpha u''' + \beta v''' + \gamma w''' \quad y''' = \alpha' u''' + \beta' v''' + \gamma' w''' \quad z''' = \alpha'' u''' + \beta'' v''' + \gamma'' w'''$

der neuen — mit m.dt zu multiplicirenden — Determinanten

(8) $u''' = v'w'' - w'v'' \qquad v''' = w'u'' - u'w'' \qquad w''' = u'v'' - v'u''$

welche dann »die in die Ebenen der inneren, als beweglich vorgestellten Axen des Atomensystemes fallenden Projectionen der Elementararbeiten der Centrifugalkräfte« repräsentiren. Nun nimmt aber die erste dieser Determinanten (8) durch die Formeln (§ 11; 17a, 19a') die erweiterte Form

$$u''' = \begin{vmatrix} v' , & v'' \\ w' , & w'' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{dv}{dt} + \eta , & \frac{d^2v}{dt^2} + 2\eta' + \eta'' + \eta''' \\ \frac{dw}{dt} + \zeta , & \frac{d^2w}{dt^2} + 2\zeta' + \zeta'' + \zeta''' \end{vmatrix}$$

an, in welcher sie sich sofort nach den bekannten Gesetzen über die Zerlegung der Determinanten in die Summe

(9) $u''' = u_{11}''' + u_{12}''' + u_{13}''' + u_{14}''' + u_{21}''' + u_{22}''' + u_{23}''' + u_{24}'''$

der folgenden acht einfacheren Determinanten auflöst:

(10)

$$\text{a)}\ u_{11}''' = \begin{vmatrix} \frac{dv}{dt} , & \frac{dw}{dt} \\ \frac{d^2v}{dt^2} , & \frac{d^2w}{dt^2} \end{vmatrix} \qquad \text{e)}\ u_{21}''' = \begin{vmatrix} \eta , & \zeta \\ \frac{d^2v}{dt^2} , & \frac{d^2w}{dt^2} \end{vmatrix}$$

$$\text{b)}\ u_{12}''' = 2\begin{vmatrix} \frac{dv}{dt} , & \frac{dw}{dt} \\ \eta' , & \zeta' \end{vmatrix} \qquad \text{f)}\ u_{22}''' = 2\begin{vmatrix} \eta , & \zeta \\ \eta' , & \zeta' \end{vmatrix}$$

$$\text{c)}\ u_{13}''' = \begin{vmatrix} \frac{dv}{dt} , & \frac{dw}{dt} \\ \eta'' , & \zeta'' \end{vmatrix} \qquad \text{g)}\ u_{23}''' = \begin{vmatrix} \eta , & \zeta \\ \eta'' , & \zeta'' \end{vmatrix}$$

$$\text{d)}\ u_{14}''' = \begin{vmatrix} \frac{dv}{dt} , & \frac{dw}{dt} \\ \eta''' , & \zeta''' \end{vmatrix} \qquad \text{h)}\ u_{24}''' = \begin{vmatrix} \eta , & \zeta \\ \eta''' , & \zeta''' \end{vmatrix}$$

Ziehen wir nun noch die wirklichen Werthe (§ 11; 17b, 19b, c, d) heran, so wird:

(11)

$$\text{a)}\ u_{11}''' = \begin{vmatrix} \frac{dv}{dt} , & \frac{dw}{dt} \\ \frac{d^2v}{dt^2} , & \frac{d^2w}{dt^2} \end{vmatrix} \qquad \text{c)}\ u_{13}''' = \begin{vmatrix} \frac{dv}{dt} , & \frac{dl}{dt} u - \frac{dh}{dt} w \\ \frac{dw}{dt} , & \frac{dh}{dt} v - \frac{dk}{dt} u \end{vmatrix}$$

$$\text{b)}\ u_{12}''' = 2\begin{vmatrix} \frac{dv}{dt} , & l \frac{du}{dt} - h \frac{dw}{dt} \\ \frac{dw}{dt} , & h \frac{dv}{dt} - k \frac{du}{dt} \end{vmatrix} \qquad \text{d)}\ u_{14}''' = \begin{vmatrix} \frac{dv}{dt} , & k(lw + hu) - (l^2 + h^2) v \\ \frac{dw}{dt} , & l(hu + kv) - (h^2 + k^2) w \end{vmatrix}$$

$$)\quad u_{21}''' = \begin{vmatrix} lu - hw\,, & \frac{d^2v}{dt^2} \\ hv - ku\,, & \frac{d^2w}{dt^2} \end{vmatrix}$$

$$\text{g)}\quad u_{23}''' = \begin{vmatrix} lu - hw\,, & \frac{dl}{dt}u - \frac{dh}{dt}w \\ hv - ku\,, & \frac{dh}{dt}v - \frac{dk}{dt}u \end{vmatrix}$$

$$)\quad u_{22}''' = 2\begin{vmatrix} lu - hw\,, & l\frac{du}{dt} - h\frac{dw}{dt} \\ hv - ku\,, & h\frac{dv}{dt} - k\frac{du}{dt} \end{vmatrix}$$

$$\text{h)}\quad u_{24}''' = \begin{vmatrix} lu - hw\,, & k(lw + hu) - (l^2 + h^2)v \\ hv - ku\,, & l(hu + kv) - (h^2 + k^2)w \end{vmatrix}$$

Die erste (a) dieser Determinanten bietet nicht die Möglichkeit, weder der Vereinfachung noch der Entwickelung; wohl aber die übrigen. Wir haben also

$$\text{a)}\quad u_{11}''' = \left(\frac{dv}{dt}\frac{d^2w}{dt^2} - \frac{dw}{dt}\frac{d^2v}{dt^2}\right)$$

$$\text{b)}\quad u_{12}''' = 2h\left\{\left(\frac{dv}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dw}{dt}\right)^2\right\} - 2k\frac{du}{dt}\frac{dv}{dt} - 2l\frac{du}{dt}\frac{dw}{dt}$$

$$\text{c)}\quad u_{13}''' = \frac{dh}{dt}\left(v\frac{dv}{dt} + w\frac{dw}{dt}\right) - \frac{dk}{dt}.u\frac{dv}{dt} - \frac{dl}{dt}.u\frac{dw}{dt}$$

$$\text{d)}\quad u_{14}''' = \left\{\begin{aligned} & h^2\left(v\frac{dw}{dt} - w\frac{dv}{dt}\right) - k^2.w\frac{dv}{dt} + l^2.v\frac{dw}{dt} \\ & + kl\left(v\frac{dv}{dt} - w\frac{dw}{dt}\right) + lh.u\frac{dv}{dt} - hk.u\frac{dw}{dt} \end{aligned}\right\}$$

$$\text{e)}\quad u_{21}''' = -h\left(v\frac{d^2v}{dt^2} + w\frac{d^2w}{dt^2}\right) + k.u\frac{d^2v}{dt^2} + l.u\frac{d^2w}{dt^2} \tag{12}$$

$$\text{f)}\quad u_{22}''' = 2h\left\{h\left(v\frac{dw}{dt} - w\frac{dv}{dt}\right) + k\left(w\frac{du}{dt} - u\frac{dw}{dt}\right) + l\left(u\frac{dv}{dt} - v\frac{du}{dt}\right)\right\}$$

$$\text{g)}\quad u_{23}''' = u\left\{u\left(k\frac{dl}{dt} - l\frac{dk}{dt}\right) + v\left(l\frac{dh}{dt} - h\frac{dl}{dt}\right) + w\left(h\frac{dk}{dt} - k\frac{dh}{dt}\right)\right\}$$

$$\text{h)}\quad u_{24}''' = h\left\{\begin{aligned} & (k^2 + l^2)u^2 + (l^2 + h^2)v^2 + (h^2 + k^2)w^2 \\ & - 2kl.vw - 2lh.wu - 2hk.uv \end{aligned}\right\}$$

Mit diesem einfachen, rasch vollzogenen algebraischen Calcül ist der erste Schritt gethan, um die eigenthümliche Natur derjenigen kinetischen Functionen erfassen zu können, welche, ausgezeichnet durch eine durchaus klare mechanische Bedeutung, die Theile der elementaren Arbeitscomponenten der in einem Atomensysteme infolge seiner inneren Bewegungen entwickelten Centrifugalkräfte repräsentiren. Denken wir uns nämlich die Summen

$$X''' = \Sigma mx''' \qquad Y''' = \Sigma my''' \qquad Z''' = \Sigma mz''' \tag{13}$$

$$U''' = \Sigma mu''' \qquad V''' = \Sigma mv''' \qquad W''' = \Sigma mw''' \tag{14}$$

über das ganze Atomensystem erstreckt, so haben wir auf Grund der Formeln (7) die Relationen:

(15) $X''' = \alpha U''' + \beta V''' + \gamma W''' \quad Y''' = \alpha' U''' + \beta' V''' + \gamma' W''' \quad Z''' = \alpha'' U''' + \beta'' V''' + \gamma'' W'''$

in welchen sich die kinetischen Ausdrücke U''', V''', W''', d. h. die in die beweglichen inneren Ebenen des Systemes fallenden Projectionen der elementaren Arbeiten seiner Centrifugalkräfte, analog der Formel

(16) $$U''' = U_{11}''' + U_{12}''' + U_{13}''' + U_{14}''' + U_{21}''' + U_{22}''' + U_{23}''' + U_{24}'''$$

aus den folgenden partiellen Arbeitsgrössen und den ihnen ähnlich gebildeten zusammensetzen:

(17)

a) $U_{11}''' = \Sigma m \left(\frac{dv}{dt}\frac{d^2w}{dt^2} - \frac{dw}{dt}\frac{d^2v}{dt^2}\right)$

b) $U_{12}''' = 2h\Sigma m \left\{\left(\frac{dv}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dw}{dt}\right)^2\right\} - 2k\Sigma m \frac{du}{dt}\frac{dv}{dt} - 2l\Sigma m \frac{du}{dt}\frac{dw}{dt}$

c) $U_{13}''' = \frac{dh}{dt}\Sigma m \left(v\frac{dv}{dt} + w\frac{dw}{dt}\right) - \frac{dk}{dt}\Sigma mu\frac{dv}{dt} - \frac{dl}{dt}\Sigma mu\frac{dw}{dt}$

d) $U_{14}''' = \left\{\begin{array}{l} h^2\Sigma m \left(v\frac{dw}{dt} - w\frac{dv}{dt}\right) - k^2\Sigma mw\frac{dv}{dt} + l^2\Sigma mv\frac{dw}{dt} \\ + kl\Sigma m\left(v\frac{dv}{dt} - w\frac{dw}{dt}\right) + lh\Sigma mu\frac{dv}{dt} - hk\Sigma mu\frac{dw}{dt}\end{array}\right\}$

e) $U_{21}''' = -h\Sigma m\left(v\frac{d^2v}{dt^2} + w\frac{d^2w}{dt^2}\right) + k\Sigma mu\frac{d^2v}{dt^2} + l\Sigma mu\frac{d^2w}{dt^2}$

f) $U_{22}''' = 2h\left\{h\Sigma m\left(v\frac{dw}{dt} - w\frac{dv}{dt}\right) + k\Sigma m\left(w\frac{du}{dt} - u\frac{dw}{dt}\right) + l\Sigma m\left(u\frac{dv}{dt} - v\frac{du}{dt}\right)\right\}$

g) $U_{23}''' = \left(k\frac{dl}{dt} - l\frac{dk}{dt}\right)\Sigma mu^2 + \left(l\frac{dh}{dt} - h\frac{dl}{dt}\right)\Sigma muv + \left(h\frac{dk}{dt} - k\frac{dh}{dt}\right)\Sigma mu\ldots$

h) $U_{24}''' = h\left\{\begin{array}{l} h^2\Sigma m(v^2 + w^2) + k^2\Sigma m(w^2 + u^2) + l^2\Sigma m(u^2 + v^2) \\ -2kl\Sigma mvw - 2lh\Sigma mwu - 2hk\Sigma muv\end{array}\right\}$

Nun ist es unsere Aufgabe, diese Ausdrücke durch Einführung von Grössen, die eine klare mechanische Bedeutung besitzen, auf endgiltige Formen zu bringen, welche den zwischen ihnen bestehenden Zusammenhang deutlich erkennen lassen. Wir setzen nun zur Abkürzung

(18) $$U = \Sigma mvw \qquad V = \Sigma mwu \qquad W = \Sigma muv$$

Differentiiren wir diese Grössen nach der Zeit, so bilden die Ausdrücke

(19)

a) $U_2' = \Sigma mv\frac{dw}{dt} \qquad V_2' = \Sigma mw\frac{du}{dt} \qquad W_2' = \Sigma mu\frac{dv}{dt}$

b) $U_1' = \Sigma mw\frac{dv}{dt} \qquad V_1' = \Sigma mu\frac{dw}{dt} \qquad W_1' = \Sigma mv\frac{du}{dt}$

die Theile der vollständigen Differentialquotienten

(20) $$\frac{dU}{dt} = U_2' + U_1' \qquad \frac{dV}{dt} = V_2' + V_1' \qquad \frac{dW}{dt} = W_2' + W_1'$$

Differentiiren wir die Grössen (19 a, b) noch einmal nach der Zeit, so gehen die Ausdrücke

$$U_{22}'' = \Sigma m v \frac{d^2 w}{dt^2} \qquad U_{12}'' = \Sigma m \frac{dv}{dt}\frac{dw}{dt} \qquad U_{11}'' = \Sigma m w \frac{d^2 v}{dt^2}$$

$$\text{a)}\ V_{22}'' = \Sigma m w \frac{d^2 u}{dt^2} \quad \text{b)}\ V_{12}'' = \Sigma m \frac{dw}{dt}\frac{du}{dt} \quad \text{c)}\ V_{11}'' = \Sigma m u \frac{d^2 w}{dt^2} \tag{21}$$

$$W_{22}'' = \Sigma m u \frac{d^2 v}{dt^2} \qquad W_{12}'' = \Sigma m \frac{du}{dt}\frac{dv}{dt} \qquad W_{11}'' = \Sigma m v \frac{d^2 u}{dt^2}$$

ein in die Differentialformeln

$$\text{a)}\ \frac{dU_1'}{dt} = U_{11}'' + U_{12}'' \qquad \frac{dV_1'}{dt} = V_{11}'' + V_{12}'' \qquad \frac{dW_1'}{dt} = W_{11}'' + W_{12}''$$

$$\text{b)}\ \frac{dU_2'}{dt} = U_{12}'' + U_{22}'' \qquad \frac{dV_2'}{dt} = V_{12}'' + V_{22}'' \qquad \frac{dW_2'}{dt} = W_{12}'' + W_{22}'' \tag{22}$$

Definiren wir, wie früher (§ 13; 26), die auf die inneren Axen des Systemes bezogenen Trägheitsmomente und deren Differenzen durch die Formeln

$$\text{a)}\ \begin{aligned} A &= \Sigma m (v^2 + w^2) \\ B &= \Sigma m (w^2 + u^2) \\ \Gamma &= \Sigma m (u^2 + v^2) \end{aligned} \qquad \text{b)}\ \begin{aligned} \Gamma - B &= \Sigma m (v^2 - w^2) \\ A - \Gamma &= \Sigma m (w^2 - u^2) \\ B - A &= \Sigma m (u^2 - v^2) \end{aligned} \tag{23}$$

definiren wir dazu noch die halbe Summe dieser Trägheitsmomente durch

$$\Delta = \frac{1}{2}(A + B + \Gamma) = \Sigma m (u^2 + v^2 + w^2) \tag{24}$$

so haben wir zur Einführung dieser Grössen die Formeln

$$\begin{aligned} \Sigma m u^2 &= (\Delta - A) = \frac{1}{2}(-A + B + \Gamma) \\ \Sigma m v^2 &= (\Delta - B) = \frac{1}{2}(\ \ A - B + \Gamma) \\ \Sigma m w^2 &= (\Delta - \Gamma) = \frac{1}{2}(\ \ A + B - \Gamma) \end{aligned} \tag{25}$$

Differentiiren wir jetzt die Grössen (23 a, b) nach der Zeit, so wird

$$\text{a)}\ \begin{aligned} \frac{1}{2}\frac{dA}{dt} &= \Sigma m \left(v \frac{dv}{dt} + w \frac{dw}{dt}\right) \\ \frac{1}{2}\frac{dB}{dt} &= \Sigma m \left(w \frac{dw}{dt} + u \frac{du}{dt}\right) \\ \frac{1}{2}\frac{d\Gamma}{dt} &= \Sigma m \left(u \frac{du}{dt} + v \frac{dv}{dt}\right) \end{aligned} \qquad \text{b)}\ \begin{aligned} \frac{1}{2}\left(\frac{d\Gamma}{dt} - \frac{dB}{dt}\right) &= \Sigma m \left(v \frac{dv}{dt} - w \frac{dw}{dt}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{dA}{dt} - \frac{d\Gamma}{dt}\right) &= \Sigma m \left(w \frac{dw}{dt} - u \frac{du}{dt}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{dB}{dt} - \frac{dA}{dt}\right) &= \Sigma m \left(u \frac{du}{dt} - v \frac{dv}{dt}\right) \end{aligned} \tag{26}$$

Ebenso folgt aus den Formeln (25), dass man hat

$$\begin{aligned} \Sigma m u \frac{du}{dt} &= \frac{1}{2}\left(\frac{d\Delta}{dt} - \frac{dA}{dt}\right) \\ \Sigma m v \frac{dv}{dt} &= \frac{1}{2}\left(\frac{d\Delta}{dt} - \frac{dB}{dt}\right) \\ \Sigma m w \frac{dw}{dt} &= \frac{1}{2}\left(\frac{d\Delta}{dt} - \frac{d\Gamma}{dt}\right) \end{aligned} \tag{27}$$

Differentiiren wir endlich die Gleichungen (26 a) noch einmal nach der Zeit, so verbinden sich die Ausdrücke

$$(28)\quad \begin{aligned} A_1'' &= 2\Sigma m\left\{\left(\frac{dv}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dw}{dt}\right)^2\right\} & A_2'' &= 2\Sigma m\left\{v\,\frac{d^2v}{dt^2} + w\,\frac{d^2w}{dt^2}\right\} \\ B_1'' &= 2\Sigma m\left\{\left(\frac{dw}{dt}\right)^2 + \left(\frac{du}{dt}\right)^2\right\} & B_2'' &= 2\Sigma m\left\{w\,\frac{d^2w}{dt^2} + u\,\frac{d^2u}{dt^2}\right\} \\ \Gamma_1'' &= 2\Sigma m\left\{\left(\frac{du}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dv}{dt}\right)^2\right\} & \Gamma_2'' &= 2\Sigma m\left\{u\,\frac{d^2u}{dt^2} + v\,\frac{d^2v}{dt^2}\right\} \end{aligned}$$

in den die zweiten Differentialquotienten von (26 a) darstellenden Formeln

$$(29)\quad \frac{d^2A}{dt^2} = A_1'' + A_2'' \qquad \frac{d^2B}{dt^2} = B_1'' + B_2'' \qquad \frac{d^2\Gamma}{dt^2} = \Gamma_1'' + \Gamma_2''$$

Damit sind die Vorhereitungen zur definitiven Transformation der Grössen (17) heendet.

In der That, mittelst der soeben entwickelten Ausdrücke nehmen dieselhen die folgenden Formen an:

$$(30)\quad \begin{aligned}
&a)\ U_{11}''' = U_{11}''' \\
&h)\ U_{12}''' = h.A_1'' - 2k.W_{12}'' - 2l.V_{12}'' \\
&c)\ U_{13}''' = \frac{1}{2}\,\frac{dh}{dt}\cdot\frac{dA}{dt} - \frac{dk}{dt}\cdot W_2' - \frac{dl}{dt}\cdot V_1' \\
&d)\ U_{14}''' = h^2(U_2' - U_1') - k^2U_1' + l^2U_2' + \frac{1}{2}\,kl\left(\frac{d\Gamma}{dt} - \frac{dB}{dt}\right) + lh.W_2' - hk.V_1' \\
&e)\ U_{21}''' = -\frac{1}{2}hA_2'' + k.W_{22}'' + l.V_{11}'' \\
&f)\ U_{22}''' = 2h\left(h(U_2' - U_1') + k(V_2' - V_1') + l(W_2' - W_1')\right) \\
&g)\ U_{23}''' = \left(k\frac{dl}{dt} - l\frac{dk}{dt}\right)(\Delta - A) + \frac{dh}{dt}(lW - kV) + h\left(\frac{dk}{dt}\,V - \frac{dl}{dt}W\right) \\
&h)\ U_{24}''' = h^2.Ah + h(Bk^2 + \Gamma l^2) - 2U.hkl - 2h^2(kW + lV)
\end{aligned}$$

Von diesen Grössen hat (g) noch nicht vollständig die gewünschte Form; aher ihr Theil

$$\left(k\frac{dl}{dt} - l\frac{dk}{dt}\right)(\Delta - A) = \frac{1}{2}\left(k\,\frac{dl}{dt} - l\frac{dk}{dt}\right)(-A + B + \Gamma)$$

lässt sich, wenn man ihn auflöst und anders ordnet, leicht in die Form bringen

$$(30g')\quad -\frac{1}{2}A\left(k\frac{dl}{dt} - l\frac{dk}{dt}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{dk}{dt}\cdot\Gamma l - \frac{dl}{dt}\cdot Bk\right) + \frac{1}{2}\left(k.\Gamma\frac{dl}{dt} - l.B\frac{dk}{dt}\right)$$

Jeden einzelnen der Ausdrücke (30) hahen wir, um die für die festen Coordinatenehenen geltenden kinetischen Functionen zu gewinnen, mit α, d. h. dem Cosinus des Winkels zu multipliciren, den die Axe der u als Normale der Ehene der vw mit der Axe der x als der Normalen der Ehene der yz bildet und zu den einzelnen Producten die entsprechenden Producte für die Ebenen der wu und uv zu addiren; die Resultate dieser

mit einem Blick auf die Formeln (30) leicht in Gedanken zu vollziehenden Operationen unterscheiden wir durch dieselben entsprechenden Indices wie vorher, und gewinnen als ihre Summe den ersten der Ausdrücke (13), welcher sich auf die feste yz-Ebene bezieht, in der Form

$$X''' = X_{11}''' + X_{12}''' + X_{13}''' + X_{14}''' + X_{21}''' + X_{22}''' + X_{23}''' + X_{24}''' \tag{31}$$

Für die beiden anderen festen Ebenen der zx und xy bestehen nach (13) zwei ganz ähnliche Summen, die sich von der angegebenen nur durch die Cosinus-Coefficienten unterscheiden, wie man aus (15) deulich sicht.

Bis hierher hatten wir auf die Ausgedehntheit der chemischen Atome insofern keine Rücksicht genommen, als wir ihre Massen in ihren Schwerpuncten concentrirt annahmen und nur die Verschiebungen dieser einzelnen Massenmittelpuncte und ihre gesammte Drehung in Bezug auf den ihnen allen zukommenden Massenmittelpunct betrachteten. Um nun diejenigen Terme zu erhalten, welche aus dem letzten Ausdruck in (3) herfliessen, also von den einzelnen Atomen als starren Monaden-Systemeu herrühren, genügt es, in jedem der 8 Summanden (31) die inneren, den Hauptträgheitsaxen parallelen Verschiebungen zu vernichten und so das Massenpuncte-System erstarren zu lassen. Dann erkennen wir, dass wir noch hinzufügen müssen

$$\text{zu } X_{23}''' \ldots \quad \frac{1}{2}\,\Sigma\left\{\alpha\left(k\frac{dl}{dt} - l\frac{dk}{dt}\right)(-A + B + C) + . + .\right\} \tag{32g}$$

$$= \frac{1}{2}\,\Sigma\left\{-\alpha A\left(k\frac{dl}{dt} - l\frac{dk}{dt}\right) - . - . \right.$$

$$\left. -\alpha\left(\frac{dk}{dt}\,Cl - \frac{dl}{dt}Bk\right) - . - . + \alpha\left(kC\frac{dl}{dt} - lB\frac{dk}{dt}\right) + . + .\right\}$$

$$\text{zu } X_{24}''' \ldots \quad \Sigma\{\alpha h^2 . Ah + . + . + \alpha h(Bk^2 + Cl^2) + . + .\} \tag{32h}$$

In diesen Ausdrücken, die man durch cyclische Permutation ergänzen muss, beziehen sich aber, wie im § 13. festgesetzt wurde, die Cosinus α, β, γ; etc. auf die Winkel, welche die erste (zweite, dritte) Hauptträgheitsaxe eines Atomes m, dem in Bezug auf diese Linien die Trägheitsmomente A, B, C zukommen, mit den festen Axen der x, y, z bildet; auf dieselben inneren Axen eines besonderen Atomes beziehen sich auch die Drehungsgeschwindigkeiten h, k, l. Das Summenzeichen endlich erstreckt sich auf die Gesammtheit der Atome des Systemes.

§ 22. Nun ist es unsere Aufgabe, jede einzelne elementare, centrifugale Arbeitsgrösse nach der Zeit zu integriren und dann so weit wie möglich die Integralzeichen zu beseitigen.

Denken wir uns also die einzelnen Terme auf beiden Seiten von (31) — nebst ihrer Ergänzung durch (32g, h) — mit dem Zeitelement multiplicirt und darauf zwischen unbestimmten Grenzen nach der Zeit

integrirt, so erhalten wir, abgesehen von einer Integrationsconstanten, die Formel

$$X'' = X_{11}'' + X_{12}'' + X_{13}'' + X_{14}'' + X_{21}'' + X_{22}'' + X_{23}'' + X_{24}'' \tag{33}$$

in welcher jede Grösse das unbestimmte Integral derjenigen Grösse in (31, 32g, h) bedeutet, welche dasselbe Zeigerpaar, aber einen Accent mehr besitzt. Jeder dieser 8 einzelnen Integralausdrücke besteht, wie es die ihnen der Reihe nach zu Grunde gelegten Differentialausdrüche (30) angeben, aus Integralen, deren Zusammenhang zu dem Behufe der Durchführung der Integration zu untersuchen ist. Betrachten wir aber den kinetischen Ausdruck

$$T = \frac{1}{2}\left(\alpha . \frac{dA}{dt} h + \beta . \frac{dB}{dt} k + \gamma . \frac{d\Gamma}{dt} l\right) \tag{34}$$

so ersehen wir sofort, welche Theile seines vollständigen Differentialquotienten in unsere Differentialausdrücke (31) eingetreten sind. Differentiiren wir nämlich denselben, indem wir dabei die Formeln (§ 11; 12 u. § 21; 29) berücksichtigen und denken dann jeden Theil seines vollständigen Differentialquotienten wiederum nach der Zeit integrirt, so entstehen die Integrale

$$(35)\quad \begin{aligned}
&a)\quad T_1 = \frac{1}{2}\int\left\{\alpha . \frac{dA}{dt}\frac{dh}{dt} + \beta . \frac{dB}{dt}\frac{dk}{dt} + \gamma . \frac{d\Gamma}{dt}\frac{dl}{dt}\right\} dt \\
&b)\quad T_2 = \frac{1}{2}\int\left\{\alpha . A_1'' h + \beta . B_1'' k + \gamma . \Gamma_1'' l\right\} dt \\
&c)\quad T_3 = \frac{1}{2}\int\left\{\alpha . A_2'' h + \beta . B_2'' k + \gamma . \Gamma_2'' l\right\} dt \\
&d)\quad T_4 = \frac{1}{2}\int\left\{\alpha . kl\left(\frac{d\Gamma}{dt} - \frac{dB}{dt}\right) + \beta . lh\left(\frac{dA}{dt} - \frac{d\Gamma}{dt}\right) + \gamma . hk\left(\frac{dB}{dt} - \frac{dA}{dt}\right)\right\} dt
\end{aligned}$$

die wir sofort zu der Reductionsformel verbinden

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + T_4 \tag{36}$$

In derselben Weise verfahren wir mit der kinetischen Fnnction

$$\Delta = \alpha . kl(\Gamma - B) + \beta . lh(A - \Gamma) + \gamma . hk(B - A) \tag{37}$$

Die integrirten Theile ihres vollständigen Differentialquotienten werden:

$$(38)\quad \begin{aligned}
&a)\quad \Delta_1 = \int\left\{\alpha\left(\frac{dk}{dt}\Gamma l - \frac{dl}{dt}Bk\right) + \beta\left(\frac{dl}{dt}Ah - \frac{dh}{dt}\Gamma l\right) + \gamma\left(\frac{dh}{dt}Bk - \frac{dk}{dt}Ah\right)\right\} dt \\
&b)\quad \Delta_2 = \int\left\{\alpha\left(k\frac{d\Gamma}{dt}l - l\frac{dB}{dt}k\right) + \beta\left(l\frac{dA}{dt}h - h\frac{d\Gamma}{dt}l\right) + \gamma\left(h\frac{dB}{dt}k - k\frac{dA}{dt}h\right)\right\} dt \\
&c)\quad \Delta_3 = \int\left\{\alpha\left(k\Gamma\frac{dl}{dt} - lB\frac{dk}{dt}\right) + \beta\left(lA\frac{dh}{dt} - h\Gamma\frac{dl}{dt}\right) + \gamma\left(hB\frac{dk}{dt} - kA\frac{dh}{dt}\right)\right\} dt \\
&d)\quad \Delta_4 = \int\left\{\alpha . h(Bk^2 + \Gamma l^2) + \beta . k(\Gamma l^2 + Ah^2) + \gamma . l(Ah^2 + Bk^2)\right\} dt \\
&e)\quad \Delta_5 = \int\left\{\alpha . (k^2 + l^2)Ah + \beta . (l^2 + h^2)Bk + \gamma . (h^2 + k^2)\Gamma l\right\} dt
\end{aligned}$$

Sie geben uns aber sofort die Integralformel

$$\varDelta = \varDelta_1 + \varDelta_2 + \varDelta_3 + \varDelta_4 - \varDelta_5 \tag{39}$$

Bei der Differentiation des die Grössen (19a, b) enthaltenden Ausdrucks

$$K = \alpha(kW_2' + lV_1') + \beta(lU_2' + hW_1') + \gamma(hV_2' + kU_1') \tag{40}$$

treten neben den eben genannten auch noch die Differentialausdrücke (21a,b,c) auf und verbleiben unter den Integralen

$$\text{a)}\ K_1 = \int\left\{\alpha\left(\frac{dk}{dt}W_2' + \frac{dl}{dt}V_1'\right) + \beta\left(\frac{dl}{dt}U_2' + \frac{dh}{dt}W_1'\right) + \gamma\left(\frac{dh}{dt}V_2' + \frac{dk}{dt}U_1'\right)\right\}dt$$

$$\text{b)}\ K_2 = \int\left\{\alpha(kW_{12}'' + lV_{12}'') + \beta(lU_{12}'' + hW_{12}'') + \gamma(hV_{12}'' + kU_{12}'')\right\}dt$$

$$\text{c)}\ K_3 = \int\left\{\alpha(kW_{22}'' + lV_{11}'') + \beta(lU_{22}'' + hW_{11}'') + \gamma(hV_{22}'' + kU_{11}'')\right\}dt \tag{41}$$

$$\text{d)}\ K_4 = \int\left\{\alpha(k^2U_1' - l^2U_2') + \beta(l^2V_1' - h^2V_2') + \gamma(h^2W_1' - k^2W_2')\right\}dt$$

$$\text{e)}\ K_5 = \int\left\{\alpha.h(kV_2' - lW_1') + \beta.k(lW_2' - hU_1') + \gamma.l(hU_2' - kV_1')\right\}dt$$

die uns auf der Stelle die Reductionsformel ergeben:

$$K = K_1 + K_2 + K_3 + K_4 + K_5 \tag{42}$$

Dem Ausdruck (40) zur Seite stellen wir die kinetische Function

$$Q = \alpha(kW_1' + lV_2') + \beta(lU_1' + hW_2') + \gamma(hV_1' + kU_2') \tag{43}$$

Die integrirten Theile ihres vollständigen Differentialquotienten sind:

$$\text{a)}\ Q_1 = \int\left\{\alpha\left(\frac{dk}{dt}W_1' + \frac{dl}{dt}V_2'\right) + \beta\left(\frac{dl}{dt}U_1' + \frac{dh}{dt}W_2'\right) + \gamma\left(\frac{dh}{dt}V_1' + \frac{dk}{dt}U_2'\right)\right\}dt$$

$$\text{b)}\ Q_2 = \int\left\{\alpha(kW_{11}'' + lV_{22}'') + \beta(lU_{11}'' + hW_{22}'') + \gamma(hV_{11}'' + kU_{22}'')\right\}dt$$

$$\text{c)}\ Q_3 = \int\left\{\alpha(kW_{12}'' + lV_{12}'') + \beta(lU_{12}'' + hW_{12}'') + \gamma(hV_{12}'' + kU_{12}'')\right\}dt \tag{44}$$

$$\text{d)}\ Q_4 = \int\left\{\alpha(k^2U_2' - l^2U_1') + \beta(l^2V_2' - h^2V_1') + \gamma(h^2W_2' - k^2W_1')\right\}dt$$

$$\text{e)}\ Q_5 = \int\left\{\alpha.h(kV_1' - lW_2') + \beta.k(lW_1' - hU_2') + \gamma.l(hU_1' - kV_2')\right\}dt$$

Diese Integrale restituiren den endlichen Ausdruck (43) nach der Formel

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 \tag{45}$$

Wir finden es ferner nothwendig, mit dem Hinweiss auf (18) den Ausdruck

$$B = \alpha.h(lW - kV) + \beta.k(hU - lW) + \gamma.l(kV - hU) \tag{46}$$

einzuführen; differentiirt und integrirt, liefert er die Integrale

$$\text{a)}\ B_1 = \int\left\{\alpha.\frac{dh}{dt}(lW - kV) + \beta.\frac{dk}{dt}(hU - lW) + \gamma.\frac{dl}{dt}(kV - hU)\right\}dt$$

$$\text{b)}\ B_2 = \int\left\{\alpha h\left(\frac{dl}{dt}W - \frac{dk}{dt}V\right) + \beta k\left(\frac{dh}{dt}U - \frac{dl}{dt}W\right) + \gamma l\left(\frac{dk}{dt}V - \frac{dh}{dt}U\right)\right\}dt \tag{47}$$

$$\text{c)}\quad B_3 = \int \left\{ \alpha . h\,(lW_1' - kV_2') + \beta . k\,(hU_1' - lW_2') + \gamma . l\,(kV_1' - hU_2') \right\} dt$$

$$\text{d)}\quad B_4 = \int \left\{ \alpha . h\,(lW_2' - kV_1') + \beta . k\,(hU_2' - lW_1') + \gamma . l\,(kV_2' - hU_1') \right\} dt$$

(47)

$$\text{e)}\quad B_5 = 2 \int \left\{ (\alpha U + \beta V + \gamma W)\, hkl \right\} dt$$

$$\text{f)}\quad B_6 = \int \left\{ \alpha\,(k^2 . lV + l^2 . kW) + \beta\,(l^2 . hW + h^2 . lU) + \gamma\,(h^2 . kU + k^2 . hV) \right\} dt$$

welche den endlichen Ausdruck (46) zurückgeben nach der Formel

$$B = B_1 + B_2 + B_3 + B_4 - B_5 + B_6 \tag{48}$$

Verwandt mit (46) ist, ungeachtet ihrer ganz verschiedenen Form, die kinetische Function

$$P = \alpha\,(l^2 - k^2)\,U + \beta\,(h^2 - l^2)\,V + \gamma\,(k^2 - h^2)\,W \tag{49}$$

die man nur zu differentiren braucht, um zwischen den Integralen

$$\text{a)}\quad P_1 = 2 \int \left\{ \alpha\,(l \frac{dl}{dt} - k \frac{dk}{dt})\,U + \beta\,(h \frac{dh}{dt} - l \frac{dl}{dt})\,V + \gamma\,(k \frac{dk}{dt} - h \frac{dh}{dt})\,W \right\} dt$$

$$\text{b)}\quad P_2 = \int \left\{ \alpha\,(l^2U_2' - k^2U_1') + \beta\,(h^2V_2' - l^2V_1') + \gamma\,(k^2W_2' - h^2W_1') \right\} dt$$

(50)

$$\text{c)}\quad P_3 = \int \left\{ \alpha\,(l^2U_1' - k^2U_2') + \beta\,(h^2V_1' - l^2V_2') + \gamma\,(k^2W_1' - h^2W_2') \right\} dt$$

$$\text{d)}\quad P_4 = \int \left\{ \alpha . h^2\,(kW + lV) + \beta . k^2\,(lU + hW) + \gamma . l^2\,(hV + kU) \right\} dt$$

$$\text{e)}\quad P_5 = \int \left\{ \alpha\,(k^2 . kW + l^2 . lV) + \beta\,(l^2 . lU + h^2 . hW) + \gamma\,(h^2 . hV + k^2 . kU) \right\} dt$$

sofort die Reductionsformel zu erhalten

$$P = P_1 + P_2 + P_3 - P_4 + P_5 \tag{51}$$

Aber alle bis jetzt in diesem § genannten endlichen Ausdrücke und Integrale gelten allein für das nicht starre System nur der Massenmittelpuncte der Atome. Um nun aber noch diejenigen kinetischen Functionen der Allgemeinheit wegen hinzuzufügen, welche von der Ausgedehntheit der chemischen Atome herrühren, genügt es, alle Ausdrücke (34, 37, 40, 43, 46, 49) auf ein starres System von Massenmittelpuncten zu beziehen. Für diesen Fall aber sehen wir alle diese Grössen mit Ausnahme von (37) verschwinden. Denken wir uns also für ein nicht-starres System von starren Monadensystemen den Ausdruck

$$D = \Sigma \left\{ \alpha . kl\,(C - B) + \beta . lh\,(A - C) + \gamma . hk\,(B - A) \right\} \tag{52}$$

gebildet, differentiiren denselben und integriren, indem wir setzen:

$$\text{(53) a)}\quad D_1 = \Sigma \int \left\{ \alpha\,(\frac{dk}{dt} Cl - \frac{dl}{dt} Bk) + \beta\,(\frac{dl}{dt} Ah - \frac{dh}{dt} Cl) + \gamma\,(\frac{dh}{dt} Bk - \frac{dk}{dt} Ah) \right\} dt$$

b) $D_3 = \Sigma\int\left\{\alpha\,(kC\,\frac{dl}{dt} - lB\,\frac{dk}{dt}) + \beta\,(lA\,\frac{dh}{dt} - hC\,\frac{dl}{dt}) + \gamma\,(hB\,\frac{dk}{dt} - kA\,\frac{dh}{dt})\right\}dt$

c) $D_4 = \Sigma\int\left\{\alpha.h\,(Bk^2 + Cl^2) + \beta.k\,(Cl^2 + Ah^2) + \gamma.l\,(Ah^2 + Bk^2)\right\}dt$ (53)

d) $D_5 = \Sigma\int\left\{\alpha.(k^2 + l^2)\,Ah + \beta.(l^2 + h^2)\,Bk + \gamma.(h^2 + k^2)\,Cl\right\}dt$

so gewinnen wir die letzte uns nöthige Integralformel, nämlich

$$D = D_1 + D_3 + D_4 - D_5 \tag{54}$$

Aber alle diese Gruppen (35, 38, 41, 44, 47, 50, 53) verwandter Integrale reichen noch nicht aus, um alle bis jetzt in die Rechnung eingetretenen und manche später noch zu erwartende Integralausdrücke nicht nur zu umfassen, sondern ihnen auch gleich von Anfang an durch ihre Benennung schon ihre Stellung und ihre Bedeutung anzuweisen. Wir sehen uns genöthigt, noch die Integrale einzuführen:

a) $R = \int\left\{\alpha.U_{11}''' + \beta.V_{11}''' + \gamma.W_{11}'''\right\}dt$

b) $H = \int\left\{\alpha.h^2\,(U_2' - U_1') + \beta.k^2\,(V_2' - V_1') + \gamma.l^2\,(W_2' - W_1')\right\}dt$

c) $E = \int\left\{\alpha.A\,(k\,\frac{dl}{dt} - l\,\frac{dk}{dt}) + \beta.B\,(l\,\frac{dh}{dt} - h\,\frac{dl}{dt}) + \gamma.\Gamma\,(h\,\frac{dk}{dt} - k\,\frac{dh}{dt})\right\}dt$ (55)

d) $I = \int\left\{\alpha.h^2.Ah + \beta.k^2.Bk + \gamma.l^2.\Gamma l\right\}dt$

e) $E = \Sigma\int\left\{\alpha.A\,(k\,\frac{dl}{dt} - l\,\frac{dk}{dt}) + \beta.B\,(l\,\frac{dh}{dt} - h\,\frac{dl}{dt}) + \gamma.C\,(h\,\frac{dk}{dt} - k\,\frac{dh}{dt})\right\}dt$

f) $J = \Sigma\int\left\{\alpha.h^2.Ah + \beta.k^2.Bk + \gamma.l^2.Cl\right\}dt$

Davon beziehen sich die vier ersten (a, b, c, d) auf das nicht-starre System der Atommassenmittelpuncte ganz allein, dagegen die beiden letzten (e, f) auf die Gesammtheit der ausgedehnten, aber erstarrten Atome des Systemes. In den Formeln (53a..d und 55e, f) verstehen wir übrigens unter h, k, l wiederum die Rotationsgeschwindigkeiten eines Atomes, unter α, β, γ die Richtungscosinus seiner Hauptaxen gegen die feste x-Axe. Wir bemerken, dass zu jedem der eingeführten 7 endlichen Ausdrücke und zu jedem einzelnen Integral jeder der acht genannten Gruppen noch zwei andere, auf die beiden anderen festen Coordinatenebenen der zx und xy bezügliche, hinzugedacht werden müssen.

Unter unseren Integralen tragen einige bei gleicher Natur verschiedene Namen, die wir ihnen deshalb geben durften, weil jedes derselben zweien verschiedenen endlichen Ausdrücken als integrirender Theil anzurechnen ist. Wir müssen jedoch immer auf die Identitäten

a) $\Delta_2 = 2T_4$ c) $K_5 = -B_3$ e) $K_4 = -P_2$

b) $K_2 = Q_3$ d) $Q_5 = -B_4$ f) $Q_4 = -P_3$ (56)

Rüksicht nehmen. — Mittelst jener Integrale sind wir nun im Stande, die einzelnen Terme der rechten Seite von (33) in folgender Weise darzustellen:

$$
(57)\quad
\begin{array}{ll}
\text{a) } X_{11}'' = R & \text{e) } X_{21}'' = -T_3 + K_3 \\
\text{b) } X_{12}'' = 2T_2 - 2K_2 & \text{f) } X_{22}'' = 2H + 2K_5 - 2Q_5 \\
\text{c) } X_{13}'' = T_1 - K_1 & \text{g) } X_{23}'' = \frac{1}{2}(-\mathit{E} - \mathrm{E} - \Delta_1 + \Delta_3 - D_1 + D_3) + B_1 - B_2 \\
\text{d) } X_{14}'' = H - K_4 + T_4 - Q_5 & \text{h) } X_{24}'' = \mathit{I} + J + \Delta_4 + D_4 - B_5 - 2P_4
\end{array}
$$

Demnach tritt das Gesammtresultat (31, 32) der in der festen yx-Ebene sich vollziehenden Anhäufung der Centrifugalkräfte aller Monaden aller Atome des Systemes uns vor Augen in der Form:

$$
(58)\quad
\begin{aligned}
X'' = T_1 + 2T_2 - T_3 + T_4 \qquad & - K_1 - 2K_2 + K_3 - K_4 + 2K_5 \qquad + B_1 - B_2 - B_5 \\
- \frac{1}{2}\Delta_1 + \frac{1}{2}\Delta_3 + \Delta_4 \qquad & \qquad - 3Q_5 \qquad - 2P_4 \\
- \frac{1}{2}D_1 + \frac{1}{2}D_3 + D_4 \qquad & + R + 3H - \frac{1}{2}\mathit{E} - \frac{1}{2}\mathrm{E} + \mathit{I} + J
\end{aligned}
$$

Dies ist die endgiltige Darstellung der nach der Zeit genommenen Integrale der *kinetischen* Ausdrücke in unseren Grundgleichnngen (7), ein Ergebniss, welches später einer Reihe eigentbümlicher partieller Integrationsprocesse unterworfen werden soll. Denn wir überzeugen uns leicht von der Nothwendigkeit, gerade diesen auf eine feste Ebene bezüglichen Integralausdruck der von den Centrifugalkräften verrichteten Arbeiten auf endliche Ausdrücke zurückzuführen, weil er die drei Gesammt-Projectionen der Centrifugalkräfte-Arbeiten, welche in den beweglichen Ebenen der inneren Axen des Atomensystemes verrichtet werden, in sich fasst und gerade durch diesen Umstand, wenn die Integration wirklich ausgeführt wird, die im Laufe einer endlichen Zeitstrecke sich vollziehenden Veränderungen nicht allein in den Werthen, sondern auch in den Richtungen der Arbeitscomponenten von Augenblick zu Augenblick verfolgt.

§ 23. Wir transformiren nunmehr die *dynamischen* Ausdrücke in den Grundgleichungen unseres Problems. Als solche haben wir nach den Gleichungen (5) die über das ganze System von Atommassenmittelpuncten erstreckten Summen

$$
(59)\quad L_1' = \Sigma(y'\mathbf{Z} - z'\mathbf{Y}) \qquad M_1' = \Sigma(z'\mathbf{X} - x'\mathbf{Z}) \qquad N_1' = \Sigma(x'\mathbf{Y} - y'\mathbf{X})
$$

welche uns »die in den drei festen Ebenen der Anhäufung der Centrifugalkräfte entgegenwirkende Anhäufung der mechanischen Kräfte gegenseitiger Anziehung der Atome« darstellen. Ersetzen wir in ihnen die auf die festen Axen bezogenen Geschwindigkeiten x', y', z' der Atommassenmittelpuncte und die äusseren, diese Puncte angreifenden Kräfte $\mathbf{X}$, $\mathbf{Y}$, $\mathbf{Z}$ durch die wesensgleichen Grössen u', v', w' und Ξ, H, Z, die jedoch auf die inneren beweglichen Axen des Systemes gehen, und dies vermöge der Formeln

$$
x' = \alpha u' + \beta v' + \gamma w' \text{ u. s. w.} \qquad \mathbf{X} = \alpha\Xi + \beta H + \gamma Z \text{ u. s. w.}
$$

so werden die Ausdrücke (59) die linearen Functionen

$$L_1' = \alpha \mathit{\Lambda}_1' + \beta M_1' + \gamma N_1' \quad M_1' = \alpha' \mathit{\Lambda}_1' + \beta' M_1' + \gamma' N_1' \quad N_1' = \alpha'' \mathit{\Lambda}_1' + \beta'' M_1' + \gamma'' N_1' \tag{60}$$

der aus analogen Determinanten bestehenden Summen

$$\mathit{\Lambda}_1' = \Sigma (v'Z - w'H) \qquad M_1' = \Sigma (w'\Xi - u'Z) \qquad N' = \Sigma (u'H - v'\Xi) \tag{61}$$

Setzen wir in diese die in (§ 11; 17a, b) gegebenen Werthe ein, so wird z. B.

$$\text{a)} \quad \mathit{\Lambda}_1' = \Sigma \left(\frac{dv}{dt} Z - \frac{dw}{dt} H\right) + \Sigma (\eta Z - \rho H)$$

$$\text{b) oder } \mathit{\Lambda}_1' = \Sigma \left(\frac{dv}{dt} Z - \frac{dw}{dt} H\right) + \Sigma u\,(kH + lZ) - h\Sigma\,(vH + wZ) \tag{62}$$

Denken wir uns nun die beiden anderen dem letzten Ausdruck (b) entsprechenden Grössen durch Vertauschung abgeleitet und aus diesen drei Grössen die drei Ausdrücke (60) dargestellt, so müssen wir die letzteren, analog dem auf den kinetischen Ausdruck (31) angewandten Verfahren, der Integration nach der Zeit zwischen unbestimmten Grenzen unterwerfen. Die so erhaltenen Resultate bezeichnen wir durch L_1, M_1, N_1. Wir haben also z. B.

$$L_1 = \int (\alpha \mathit{\Lambda}_1' + \beta M_1' + \gamma N_1')\, dt \tag{63}$$

Unzweideutig gegeben, wie es uns dieser Ausdruck der den Centrifugalkräften der Massenmittelpuncte der Atome längs ihrer projicirten Bahnen während einer endlichen Zeitstrecke entgegenwirkenden Anziehungskräfte ist, sehen wir bei seiner analytischen Natur nur einen Weg, ihn durch eine zum Theil vollzogene Integration auf einen endlichen Ausdruck zu reduciren. Denn betrachten wir die reine dynamische Function

$$L = \alpha \mathit{\Lambda} + \beta M + \gamma N \tag{64a}$$

in welche die das ganze System angreifenden Drehungsmomente

$$\mathit{\Lambda} = \Sigma (vZ - wH) \qquad M = \Sigma (w\Xi - uZ) \qquad N = \Sigma (uH - v\Xi) \tag{64b}$$

eintreten und differentiren dieselbe mit Rücksicht auf (§ 13; 10) nach der Zeit, so wird ihr vollständiger Differentialquotient

$$\frac{dL}{dt} = \alpha \mathit{\Lambda}' + \beta M' + \gamma N' \tag{65a}$$

worin:

$$\mathit{\Lambda}' = \frac{d\mathit{\Lambda}}{dt} + kN - lM \qquad M' = \frac{dM}{dt} + l\mathit{\Lambda} - hN \qquad N' = \frac{dN}{dt} + hM - k\mathit{\Lambda} \tag{65b}$$

Der erste dieser Ausdrücke, gemäss den Definitionen (64b) entwickelt, wird:

$$\mathit{\Lambda}' = \Sigma \left(\frac{dv}{dt} Z - \frac{dw}{dt} H\right) + \Sigma \left(v \frac{dZ}{dt} - w \frac{dH}{dt}\right) + \Sigma u(kH + lZ) - \Sigma\Xi(kv + lw) \tag{65c}$$

Entsprechende Gestalten nehmen die beiden anderen Ausdrücke (65b) an. Wir denken uns aus diesen dreien den Differentialquotienten (65a) zusammengesetzt und integriren darauf beiderseits; so bilden wir leicht für die dynamische Function

$$L = \alpha\Sigma (vZ - wH) + \beta\Sigma (w\Xi - uZ) + \gamma\Sigma (uH - v\Xi) \tag{66}$$

und die Integrale

$$
(67)\quad
\begin{aligned}
&\text{a)}\ L^{(1)} = \int \Big\{ \alpha\Sigma\Big(\frac{dv}{dt} Z - \frac{dw}{dt} \Pi\Big) + \beta\Sigma\Big(\frac{dw}{dt}\Xi - \frac{du}{dt} Z\Big) + \gamma\Sigma\Big(\frac{du}{dt}\Pi - \frac{dv}{dt}\Xi\Big)\Big\} dt \\
&\text{b)}\ L^{(2)} = \int \Big\{ \alpha\Sigma\Big(v\frac{dZ}{dt} - w\frac{d\Pi}{dt}\Big) + \beta\Sigma\Big(w\frac{d\Xi}{dt} - u\frac{dZ}{dt}\Big) + \gamma\Sigma\Big(u\frac{d\Pi}{dt} - v\frac{d\Xi}{dt}\Big)\Big\} dt \\
&\text{c)}\ L^{(3)} = \int \Big\{ \alpha\Sigma u\,(k\Pi + lZ) + \beta\Sigma v\,(lZ + h\Xi) + \gamma\Sigma w\,(h\Xi + k\Pi)\Big\} dt \\
&\text{d)}\ L^{(4)} = \int \Big\{ \alpha\Sigma\Xi\,(kv + lw) + \beta\Sigma\Pi\,(kw + hu) + \gamma\Sigma Z\,(hu + kv)\Big\} dt
\end{aligned}
$$

die zu einer partiellen Integration einzig geeignete Formel

$$(68)\qquad L = L^{(1)} + L^{(2)} + L^{(3)} - L^{(4)}$$

Aber wir bedürfen noch des Integrales

$$(69)\qquad L^{(0)} = \int \Big\{ \alpha . h\Sigma(v\Pi + wZ) + \beta . k\Sigma(wZ + u\Xi) + \gamma . l\Sigma(u\Xi + v\Pi)\Big\} dt$$

um den Integralausdruck (63) vermöge (65c) auf die Form

$$(70)\qquad L_1 = L^{(1)} + L^{(3)} - L^{(0)}$$

zu bringen. Allein jetzt vollziehen wir mit einem Blick auf (68) die partielle Integration; sie führt zu dem Resultate

$$(71)\qquad L_1 = L - L^{(2)} + L^{(4)} - L^{(0)}$$

Nun weist uns die Betrachtung der zurückbleibenden Integrale (67b, d und 69) den Weg zur weiteren Untersuchung. Wir übersehen nämlich auf der Stelle, dass die Ausführung der unter dem Integral $L^{(2)}$ angedeuteten Differentiationen in den nach der Zeit genommenen Differentialquotienten der ausschliesslich von Coordinatendifferenzen abhängigen Anziehungskräfte Ξ, Π, Z die relativen Geschwindigkeiten ihrer Angriffspuncte und Ausgangspuncte in linearer Form einführen wird. Da nun die ersteren in den Massenmittelpuncten der Atome, — vielleicht auch in isolirten Monaden — eines einzigen betrachteten Systemes bestehen, die letzteren dagegen sowohl in diesem System selbst, als auch in seiner Umgebung sich befinden, so liegt bei unserer Absicht und nach unserem Urtheil der Gedanke äusserst nahe, dass der Calcül uns grade diese Differentialausdrücke zur Formulirung derjenigen Zwangsbedingungen der gegenseitigen Verknüpfungen der relativen Geschwindigkeiten entgegenbringt, welche, indem sie die Giltigkeit unserer gesuchten Integraltheoreme bedingen, zugleich den Uebergang eines blossen Atomensystemes in ein beharrliches, jedoch stets von seiner Umgebung abhängiges, Molecül entscheiden.

§ 24. Wir prüfen jetzt durch Substitution der Gleichungen (§ 13; 13), in wie weit die von den Kräften abhängenden Integralausdrücke $L^{(4)}$ u. $L^{(0)}$ (67d, 69) mit den für die Bewegung selbst characteristischen kinetischen Functionen in (58) zur Aequivalenz gelangen, d. h. wir untersuchen, durch welche kinetischen Functionen zweiter Ordnung die Wirkung der in den genannten

Integralen auftretenden äusseren Kraftursachen gemessen wird; wir gehen dabei von dem schon früher (§ 15) besprochenen Gedanken aus, dass die zur Definition der inneren relativen Bewegungen angenommeuen Gleichungen (§ 13; 13), indem sie unbestimmte, aber entscheidende Nebenumstände unberücksichtigt lassen, durch den allgemeinen Character der inneren Bewegungen, nämlich ohne jede genaue Bestimmung des Zusammenhanges derselben, zur Erfüllung gebracht werden.

Wir untersuchen also zunächst, welche Form der unter dem Integral $L^{(4)}$ (67d) stehende Ausdruck durch die Annahme der für jeden Atommassenmittelpunct geltenden Differentialgleichungen

$$mu'' = \Xi \qquad mv'' = H \qquad mw'' = Z \tag{72}$$

erhält. Durch diese erfüllt sich, nebst zweien anderen, die Gleichung

$$\Sigma\Xi(kv + lw) = k\Sigma mu''v + l\Sigma mu''w \tag{73}$$

Aber gemäss den Definitionen (§ 11; 19a') haben wir

$$\begin{aligned} &a)\ \Sigma mu''v = \Sigma m \frac{d^2u}{dt^2} v + 2\Sigma m\xi'v + \Sigma m\xi''v + \Sigma m\xi'''v \\ &b)\ \Sigma mu''w = \Sigma m \frac{d^2u}{dt^2} w + 2\Sigma m\xi'w + \Sigma m\xi''w + \Sigma m\xi'''w \end{aligned} \tag{74}$$

Demnach gewinnen wir aus den ersten Termen dieser rechten Seiten mittelst der Bezeichnungen (21a, c) die Identität

$$k\Sigma m \frac{d^2u}{dt^2} v + l\Sigma m \frac{d^2u}{dt^2} w = kW_{11}'' + lV_{22}'' \tag{75a}$$

Für die zweiten einander auf den rechten Seiten von (74a, b) entsprechenden Glieder haben wir, vermöge der Werthe (§ 11; 19b) und der Formeln (19a, b u. 27) die Relationen

$$2\Sigma m\xi'v = 2\Sigma m\left(k\frac{dw}{dt} - l\frac{dv}{dt}\right)v = 2kU_2' - l\left(\frac{dA}{dt} - \frac{dB}{dt}\right)$$

$$2\Sigma m\xi'w = 2\Sigma m\left(k\frac{dw}{dt} - l\frac{dv}{dt}\right)w = k\left(\frac{dA}{dt} - \frac{d\Gamma}{dt}\right) - 2lU_1'$$

und berechnen daraus leicht den Werth

$$2k\Sigma m\xi'v + 2l\Sigma m\xi'w = 2(k^2U_2' - l^2U_1') - kl\left(\frac{d\Gamma}{dt} - \frac{dB}{dt}\right) \tag{75b}$$

Für die dritten auf denselben rechten Seiten correspondirenden Terme finden wir mittelst der Werthe (§ 11; 19c) und der Benennungen (18, 25) die Werthe

$$\Sigma m\xi''v = \Sigma m\left(\frac{dk}{dt}w - \frac{dl}{dt}v\right)v = \frac{dk}{dt}U - \frac{dl}{dt}(A - B)$$

$$\Sigma m\xi''w = \Sigma m\left(\frac{dk}{dt}w - \frac{dl}{dt}v\right)w = \frac{dk}{dt}(A - \Gamma) - \frac{dl}{dt}U$$

Aus diesen ergiebt sich sofort

$$k\Sigma m\xi''v + l\Sigma m\xi''w = (k\frac{dk}{dt} - l\frac{dl}{dt})U - (k\frac{dl}{dt} - l\frac{dk}{dt})\varDelta + Bk\frac{dl}{dt} - \Gamma l\frac{dk}{dt}$$

Aber der zweite Term dieser rechten Seite erleidet wegen (24) die Umformung

$$\frac{1}{2}(A+B+\Gamma)(k\frac{dl}{dt} - l\frac{dk}{dt}) = \frac{1}{2}A(k\frac{dl}{dt} - l\frac{dk}{dt}) + \frac{1}{2}(Bk\frac{dl}{dt} - \Gamma l\frac{dk}{dt})$$
$$+ \frac{1}{2}(k\Gamma\frac{dl}{dt} - lB\frac{dk}{dt})$$

Demnach wird der endgiltige Werth

$$k\Sigma m\xi''v + l\Sigma m\xi''w = (k\frac{dk}{dt} - l\frac{dl}{dt})U - \frac{1}{2}A(k\frac{dl}{dt} - l\frac{dk}{dt}) \tag{75c}$$
$$- \frac{1}{2}(\frac{dk}{dt}\Gamma l - \frac{dl}{dt}Bk) - \frac{1}{2}(k.\Gamma\frac{dl}{dt} - l.B\frac{dk}{dt})$$

Für die letzten einander entsprechenden Glieder haben wir vermöge der Werthe (§ 11; 19d) und der schon gebrauchten Bezeichnungen die beiden Formeln

$$\Sigma m\xi'''v = \Sigma m\,(h(kv + lw) - (k^2 + l^2)u)\,v = hk(\varDelta - B) + lhU - (k^2+l^2)W$$
$$\Sigma m\xi'''w = \Sigma m\,(h\,kv + lw) - (k^2 + l^2)u)\,w = lh(\varDelta - \Gamma) + hkU - (k^2+l^2)V$$

Daraus berechnen wir mittest (25) schliesslich den Werth

$$k\Sigma m\xi'''v + l\Sigma m\xi'''w = \frac{1}{2}h(k^2(A - B + \Gamma) + l^2(A + B - \Gamma)) + 2hklU - (k^2 + l^2)(kW + lV) \tag{75d}$$
$$= \frac{1}{2}(k^2 + l^2)Ah - \frac{1}{2}h(k^2 - l^2)(B - \Gamma) + 2hklU - (k^2+l^2)(kW + lV)$$

Indem wir nun die in den Formeln (75a, b, c, d) entwickelten Werthe zusammenfassen, ergiebt sich die endgiltige Formel

$$\Sigma\Xi(kv + lw) = -\frac{1}{2}(\frac{dk}{dt}\Gamma l - \frac{dl}{dt}Bk) - kl(\frac{d\Gamma}{dt} - \frac{dB}{dt}) - \frac{1}{2}(k\Gamma\frac{dl}{dt} - lB\frac{dk}{dt}) \tag{76}$$
$$- \frac{1}{2}h(k^2 - l^2)(B - \Gamma) + (kW_{11}'' + lV_{22}'')$$
$$- (l\frac{dl}{dt} - k\frac{dk}{dt})U + 2(k^2U_2' - l^2U_1') - (k^2.kW + l^2.lV)$$
$$+ 2hkl.U - (k^2.lV + l^2.kW)$$
$$+ \frac{1}{2}(k^2 + l^2)Ah - \frac{1}{2}A(k\frac{dl}{dt} - l\frac{dk}{dt})$$

Aus dieser Form lassen sich die beiden anderen unter dem Integral $L^{(4)}$ enthaltenen Grössen sehr leicht durch cyclische Permutation ableiten. Ganz ebenso verfahren wir mit der ersten Grösse unter dem Integral $L^{(0)}$. Die Bewegungsgleichungen (72) bringen auch die Relation

$$\Sigma(vH + wZ) = \Sigma mv''v + \Sigma mw''w \tag{77}$$

zur Erfüllung. Indem wir nun genau dieselben Operationen, wie soeben, vornehmen und dieselben Bezeichnungen gebrauchen, haben wir zuerst

$$\Sigma m v'' v = \Sigma m v \frac{d^2 v}{dt^2} + 2\Sigma m \eta' v + \Sigma m \eta'' v + \Sigma m \eta''' v \tag{78}$$

und dann

$$\begin{aligned}
&a)\ 2\Sigma m \eta' v = 2\Sigma m \left(l \frac{du}{dt} - h \frac{dw}{dt}\right) v = 2\,(l W_1' - h U_2') \\
&b)\ \Sigma m \eta'' v = \Sigma m \left(\frac{dl}{dt} u - \frac{dh}{dt} w\right) v = \frac{dl}{dt} W - \frac{dh}{dt} U \\
&c)\ \Sigma m \eta''' v = \Sigma m \left(k(lw + hu) - (l^2 + h^2) v\right) v = kl.U + hk.W - (l^2 + h^2)(\Delta - B)
\end{aligned} \tag{79}$$

Führen wir diese drei Werthe in die Formel (78) ein, so ergiebt sich die erste und ihr analog die zweite der Gleichungen

$$\begin{aligned}
&b)\ \Sigma m v'' v = \Sigma m v \frac{d^2 v}{dt^2} + 2\,(l W_1' - h U_2') + \left(\frac{dl}{dt} W - \frac{dh}{dt} U\right) + k\,(lU + hW) \\
&\qquad\qquad - \frac{1}{2} (l^2 + h^2)\,(A - B + \Gamma) \\
&c)\ \Sigma m w'' w = \Sigma m w \frac{d^2 w}{dt^2} + 2\,(h U_1' - k V_2') + \left(\frac{dh}{dt} U - \frac{dk}{dt} V\right) + l\,(hV + kU) \\
&\qquad\qquad - \frac{1}{2} (h^2 + k^2)\,(A + B - \Gamma)
\end{aligned} \tag{80}$$

Wir multipliciren die Summe dieser beiden Werthe noch mit h und gelangen dann vermöge (28) zu dem endgiltigen Ausdruck

$$\begin{aligned}
h\Sigma\,(vH + wZ) = {} & \frac{1}{2}\, h A_2'' - \frac{1}{2} h\,(k^2 - l^2)\,(B - \Gamma) - 2h\,(k V_2' - l W_1') \\
& + h^2\,(kW + lV) + h\left(\frac{dl}{dt} W - \frac{dk}{dt} V\right) + 2hklU \\
& - \frac{1}{2} (k^2 + l^2)\, Ah - 2h^2\,(U_2' - U_1') - h^2 . Ah
\end{aligned} \tag{81}$$

Ziehen wir jetzt diesen Ausdruck (81) von dem voraugegangenen (76) ab, so kommt:

$$\begin{aligned}
& \Sigma\Xi\,(kv + lw) - h\Sigma\,(vH + wZ) \\
& - \frac{1}{2} h A_2'' - kl\left(\frac{d\Gamma}{dt} - \frac{dB}{dt}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{dk}{dt}\,\Gamma l - \frac{dl}{dt}\, Bk\right) - \frac{1}{2}\left(k\Gamma \frac{dl}{dt} - lB \frac{dk}{dt}\right) + (k^2 + l^2)\, Ah \\
& + kW_{11}'' + lV_{22}'' + 2\,(k^2 U_2' - l^2 U_1') - \left(l \frac{dl}{dt} - k \frac{dk}{dt}\right) U - h^2 (kW + lV) - (k^2 . kW + l^2 . lV) \\
& + 2h\,(k V_2' - l W_1') - h\left(\frac{dl}{dt} W - \frac{dk}{dt} V\right) - (k^2 . lV + l^2 . kW) \\
& + 2h^2\,(U_2' - U_1') - \frac{1}{2} A \left(k \frac{dl}{dt} - l \frac{dk}{dt}\right) + h^2 . Ah
\end{aligned} \tag{82}$$

Dabei sind, indem sie mit entgegengesetzten Vorzeichen zusammenkommen, die Grössen fortgefallen:

$$2hkl\,.\,U \quad , \quad \frac{1}{2}h(k^2-l^2)(B-\Gamma)$$

Dies ist derjenige, auf die Ebene der vw bezügliche Ausdruck, welcher, aus den Integrations-Objecten von (67d, 69) durch Elimination der Kräfte entstanden, nach unserem Plane zur Auffindung neuer mechanischer Fundamentaltheoreme in der entsprechenden kinetischen Function (§ 21; 16) zu suchen ist. Denn offenbar dürfen wir die aus den Bewegungsgleichungen (72) abgeleitete letzte Gleichung (82), versehen mit dem entgegengesetzten Vorzeichen, zu einer anderen aus denselben Grundgleichungen gefolgerten Relation hinzufügen.

Denken wir uns nun die beiden dem Ausdruck (82) ähnlichen, aus ihm durch cyclische Permutation abzuleitenden anderen Ausdrücke für

$$\Sigma H(lw+hu)-k\Sigma(wZ+u\Xi) \quad , \quad \Sigma Z(hu+kv)-l\Sigma(u\Xi+vH)$$

in den Bestimmungsstücken der Bewegung und deren Differentialquotienten allein dargestellt, multipliciren dieselben dann der Reihe nach mit α, β, γ und integriren die Summe dieser Producte, welche sich also auf die feste yz-Ebene bezieht, zwischen unbestimmten Grenzen nach der Zeit, so ergiebt sich der Werth, welchen die in (71) auftretende Differenz $(L^{(4)}-L^{(0)})$ vermöge der Erfüllung der Differentialgleichungen der Bewegung d. h. durch die *freie Bewegung an sich* annimmt. Wir haben also, indem wir für die jetzt in die Rechnung eintretenden Integrale die früheren Bezeichnungen gebrauchen und uns dabei der Beziehungen (56) erinnern, die Gleichung

$$(83)\quad \begin{aligned} L^{(4)}-L^{(0)} = & -T_3-T_4-\frac{1}{2}(\Delta_1+\Delta_2+\Delta_3)+\Delta_5+I \\ & +Q_2+Q_4-(\frac{1}{2}P_1+P_3+P_4+P_5)-\frac{1}{2}E \\ & +K_5-(B_2+B_3+B_6) \qquad\qquad +2H \end{aligned}$$

Wir müssen noch angeben, welche Erweiterungen diese Gleichung erfährt, wenn sie nicht mehr, wie wir es bis hierher dachten, auf ein nicht-starres System von Monaden oder Atommassenmittelpuncten, sondern vielmehr auf ein solches nicht-starres System bezogen wird, dessen Bestandtheile ausgedehnte, aber starre Monadensysteme d. h. unveränderliche chemische Atome sind. Indem wir also in den Einzelausdrücken auf der rechten Seite von (82) jede innere relative Geschwindigkeit vernichten, und die Hauptträgheitsaxen eines jeden Atomes als dessen natürliche Drehungsaxen betrachten, erkennen wir, dass für jedes Atom — bezüglich der ersten seiner Hauptaxen-Ebenen — noch hinzutreten die Grössen:

$$(82a)\quad -\frac{1}{2}(\frac{dk}{dt}Cl-\frac{dl}{dt}Bk)-\frac{1}{2}(kC\frac{dl}{dt}-lB\frac{dk}{dt})+(k^2+l^2)Ah+Ah\,.\,h^2-\frac{1}{2}A(k\frac{dl}{dt}-l\frac{dk}{dt}$$

Aus diesen bilden wir durch cyclische Permutation diejenigen Ausdrücke, welche sich auf die beiden anderen Hauptaxen-Ebenen eines einzelnen Atomes beziehen, multipliciren die so erhaltenen drei Ausdrücke der Reihe nach mit α, β, γ, worunter wir jetzt wieder die Cosinus der Winkel verstehen, welche die Hauptaxen eines bestimmten Atomes mit der festen x-Axe als der Normale der festen yz-Ebene machen, addiren die Producte, integriren dieselben zwischen unbestimmten Grenzen nach der Zeit und führen für die das ganze Atomensystem umfassenden Summen derartiger Integrale die Bezeichnungen (53, 55e, f) ein; auf diese Weise finden wir, dass die rechte Seite von (83) noch um

$$-\frac{1}{2}(D_1 + D_3) + D_4 + J - \frac{1}{2} E$$

zu vermehren ist. Aus denselben Gründen haben wir aber auch in (71) unter L nicht mehr die Grösse (66) zu verstehen, sondern vielmehr den Ausdruck

$$\mathsf{L} = \alpha\Sigma(vZ - wH) + \beta\Sigma(w\Xi - uZ) + \gamma\Sigma(uH - v\Xi) + \Sigma(\alpha L + \beta M + \gamma N) \tag{84}$$

wobei in der hinzugetretenen letzten Summe durch L, M, N diejenigen Drehungsmomente, welche die selbständige Rotation eines Atomes um seine Hauptträgheitsaxen beschleunigen, und durch α, β, γ die auf die x-Axe bezogenen Richtungscosinus dieser drei Axen dargestellt sind. Endlich tritt aus denselben Gründen an Stelle des Integrales (67b) in allen dasselbe enthaltenden Formeln die Grösse

$$\begin{aligned} \mathsf{L}^{(2)} = \int\Big\{\alpha\Sigma\Big(v\frac{dZ}{dt} - w\frac{dH}{dt}\Big) + \beta\Sigma\Big(w\frac{d\Xi}{dt} - u\frac{dZ}{dt}\Big) + \gamma\Sigma\Big(u\frac{dH}{dt} - v\frac{d\Xi}{dt}\Big)\Big\}\,dt \\ + \int\Sigma\Big(\alpha\frac{dL}{dt} + \beta\frac{dM}{dt} + \gamma\frac{dN}{dt}\Big)dt \end{aligned} \tag{85}$$

d. h. die Summe des alten (67b) und eines neuen Integrales, von welchem ein einziger, auf **ein** Atom bezüglicher Theil aus jenem in der Annahme der Erstarrung eines Monadensystemes hervorgeht. Wo aber die aus der Ferne geäusserten Kräfte Ξ, H, Z in dem endlichen Ausdruck (84) und in dem Integralausdruck (85) erhalten geblieben sind, haben sie, in den Richtungen der Hauptaxen des ganzen Atomensystemes geschätzt, den Massenmittelpunct eines Atomes immer noch zum Angriffspunct.

Nun sind wir aber im Stande, mittelst der allgemeineren Grössen (84, 85) die rechte Seite der Integralformel (71), wenn wir zugleich noch zur rechten Seite von (82) die Grössen (82a) hinzufügen, in einer Form zu schreiben, die uns dem erstrebten Ziele um vieles näher bringt. Wir haben jetzt nämlich für diesen zweiten Theil unserer Integralgleichung den Ausdruck

$$\begin{aligned} L_1 = \mathsf{L} - \mathsf{L}^{(2)} - T_3 - T_4 - \frac{1}{2}(\varDelta_1 + \varDelta_2 + \varDelta_3) + \varDelta_5 - \frac{1}{2}(D_1 + D_3) + D_5 \\ + Q_2 + Q_4 - \Big(\frac{1}{2}P_1 + P_3 + P_4 + P_5\Big) - \frac{1}{2}E - \frac{1}{2}E \\ + K_5 - (B_2 + B_3 + B_6) + I + J + {}_2H \end{aligned} \tag{86}$$

§ 25. Nun subtrahiren wir, wie es die erste der Grundgleichungen (5) verlangt, den Ausdruck (86) von dem Aggregat (58) und setzen diese Differenz gleich einer Constanten. Wir haben also zwischen beinahe allen unser Problem beherrschenden Integralen die fundamentale Relation

$$\begin{aligned} \text{Const.} = & \mathsf{L}^{(2)} - \mathsf{L} + T_1 + 2T_2 + 2T_4 + \tfrac{1}{2}\Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4 - \Delta_5 + D_3 + D_4 - D_5 \\ & + R - (Q_2 + Q_4 + 3Q_5) + (\tfrac{1}{2}P_1 + P_3 - P_4 + P_5) \\ & + H - K_1 - 2K_2 + K_3 - K_4 + K_5 + (B_1 + B_3 - B_5 + B_6) \end{aligned} \tag{87}$$

Bei dieser Subtraction sind die Integrale

$$T_3,\ \Delta_1,\ D_1,\ E,\ \mathrm{E},\ I,\ J; \qquad K_5,\ B_2,\ B_3$$

herausgefallen, indem sie mit entgegengesetzten Vorzeichen zusammen kommen. Aber vermöge der Formeln (56) restituiren wir, soweit es möglich, die aus der Rechnung soeben ausgetretenen Integrale und erlauben uns leicht ersichtliche Vertauschungen in der Absicht, jedes Aggregat zusammengehöriger Integrale mit der entsprechenden — i. § 22 entwickelten — Reductionsformel möglichst in Uebereinstimmung zu bringen. Dadurch gewinnen wir die lichtvollere Formel

$$\begin{aligned} \text{Const.} = & \mathsf{L}^{(2)} - \mathsf{L} + T_1 + 2T_2 + T_4 + \Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4 - \Delta_5 + D_3 + D_4 - D_5 \\ & + R - (Q_2 + Q_3 + Q_4 + 2Q_5) + \tfrac{1}{2}P_1 + P_2 + P_3 - P_4 + P_5 \\ & + H - K_1 - K_2 + K_3 + K_5 + B_1 + B_3 + B_4 - B_5 + B_6 \end{aligned} \tag{88}$$

Nun gilt es, durch theilweise Ausführung der Integrationen auf der rechten Seite der voranstehenden Grundgleichung jene Grössen einzuführen, denen diese Integrale grade ihren Ursprung danken, und die auch in der That von keinem Bestimmungsstück des Ortes des Massenmittelpunctes und der Richtung der Axen eines Atomes einen höheren als den ersten Differentialquotienten enthalten. Es kann aber kein Zweifel darüber bestehen, dass wir nach den Integralformeln (36, 39, 45, 48, 51, 54) setzen müssen:

$$\begin{array}{ll} \text{a)} & T_1 + 2T_2 + T_4 = T + T_2 - T_3 \\ \text{b)} & \Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4 - \Delta_5 = \Delta - \Delta_1 \\ \text{d)} & -(Q_2 + Q_3 + Q_4 + 2Q_5) = Q_1 - Q_5 - Q \\ \text{e)} & \tfrac{1}{2}P_1 + P_2 + P_3 - P_4 + P_5 = P - \tfrac{1}{2}P_1 \\ \text{f)} & B_1 + B_3 + B_4 - B_5 + B_6 = B - B_2 \\ \text{g)} & D_3 + D_4 - D_5 = D - D_1 \end{array} \tag{89}$$

Im Gegensatz zu der Unzweideutigkeit, welche diese partiellen Integrationen regelt, sprechen nach der Natur der Intregralformel (42) gleich gewichtige Gründe dafür, dass man durch partielle Integration das eine oder das andere der beiden Resultate

$$\begin{array}{ll} \text{c)} & -K_1 - K_2 + K_3 + K_5 = -K + 2K_3 + K_4 + 2K_5 \\ \text{c')} & -K_1 - K_2 + K_3 + K_5 = +K - 2K_1 - 2K_2 - K_4 \end{array} \tag{89}$$

gewinnen darf. Indem wir nun die unbestimmte Integrationsconstante im ersten Falle mit C, im zweiten mit K bezeichnen, stellen wir die Gleichungen auf:

$$\mathrm{C} = T + \Delta + \mathrm{D} - \mathrm{K} - \mathrm{Q} + \mathrm{P} + \mathrm{B} - \mathsf{L} \\ + \mathrm{R} + \mathrm{H} + T_2 - T_3 - \Delta_1 - \mathrm{D}_1 + \mathrm{Q}_1 - \mathrm{Q}_5 - \tfrac{1}{2}\mathrm{P}_1 - \mathrm{B}_2 + 2\mathrm{K}_3 + \mathrm{K}_4 + 2\mathrm{K}_5 + \mathsf{L}^{(2)} \tag{90a}$$

$$K = T + \Delta + \mathrm{D} + \mathrm{K} - \mathrm{Q} + \mathrm{P} + \mathrm{B} - \mathsf{L} \\ + \mathrm{R} + \mathrm{H} + T_2 - T_3 - \Delta_1 - \mathrm{D}_1 + \mathrm{Q}_1 - \mathrm{Q}_5 - \tfrac{1}{2}\mathrm{P}_1 - \mathrm{B}_2 - \mathrm{K}_1 - 2\mathrm{K}_2 - \mathrm{K}_4 + \mathsf{L}^{(2)} \tag{90b}$$

Auf den rechten Seiten dieser beiden Gleichungen bringen wir das Aggregat der vom Integralzeichen freien Ausdrücke, beide bis jetzt betrachteten Fälle der partiellen Integration unterscheidend, auf die Formen

$$\text{a)}\quad \alpha \mathrm{G}_u + \beta \mathrm{G}_v + \gamma \mathrm{G}_w \qquad \text{b)}\quad \alpha \mathcal{X}_u + \beta \mathcal{X}_v + \gamma \mathcal{X}_w \tag{91}$$

und entsprechend das Aggregat der unter den Integralzeichen stehenden Ausdrücke in die Gestalten

$$\text{a)}\quad \alpha \mathrm{P}_u + \beta \mathrm{P}_v + \gamma \mathrm{P}_w \qquad \text{b)}\quad \alpha \Pi_u + \beta \Pi_v + \gamma \Pi_w \tag{92}$$

Das Aggregat aller Integrale bezeichnen wir in dem einen und dem andern Falle durch

$$\text{a)}\quad \mathrm{Y} = \int (\alpha \mathrm{P}_u + \beta \mathrm{P}_v + \gamma \mathrm{P}_w)\,dt \qquad \text{b)}\quad \Upsilon = \int (\alpha \Pi_u + \beta \Pi_v + \gamma \Pi_w)\,dt \tag{93}$$

Nun kann aber nicht nur, sondern es muss für jede der drei festen Coordinatenebenen eine Gleichung von der Form (90a) oder (90b) aufgestellt werden. Sind also C, C', C'' die drei unbestimmten Integrationsconstanten für den ersten Fall (a), dagegen K, K' K'' diejenigen für den zweiten Fall und zugleich einmal Y, Y', Y'', das andere Mal Υ, Υ', Υ'' die auf die drei festen Ebenen bezüglichen Aggregate von Integralen, so hat man die Systeme

$$\text{a)}\ \begin{aligned} \mathrm{C} &= \alpha\, \mathrm{G}_u + \beta\, \mathrm{G}_v + \gamma\, \mathrm{G}_w + \mathrm{Y} \\ \mathrm{C}' &= \alpha' \mathrm{G}_u + \beta' \mathrm{G}_v + \gamma' \mathrm{G}_w + \mathrm{Y}' \\ \mathrm{C}'' &= \alpha'' \mathrm{G}_u + \beta'' \mathrm{G}_v + \gamma'' \mathrm{G}_w + \mathrm{Y}'' \end{aligned} \qquad \text{b)}\ \begin{aligned} K &= \alpha\, \mathcal{X}_u + \beta\, \mathcal{X}_v + \gamma\, \mathcal{X}_w + \Upsilon \\ K' &= \alpha' \mathcal{X}_u + \beta' \mathcal{X}_v + \gamma' \mathcal{X}_w + \Upsilon' \\ K'' &= \alpha'' \mathcal{X}_u + \beta'' \mathcal{X}_v + \gamma'' \mathcal{X}_w + \Upsilon'' \end{aligned} \tag{94}$$

Wir können jedes dieser beiden Systeme durch ein anderes ersetzen, nämlich vermöge der Formeln (§ 11; 10a) durch:

$$\begin{aligned} \mathrm{G}_u &= \alpha \mathrm{C} + \alpha' \mathrm{C}' + \alpha'' \mathrm{C}'' - (\alpha \mathrm{Y} + \alpha' \mathrm{Y}' + \alpha'' \mathrm{Y}'') \\ \mathrm{G}_v &= \beta \mathrm{C} + \beta' \mathrm{C}' + \beta'' \mathrm{C}'' - (\beta \mathrm{Y} + \beta' \mathrm{Y}' + \beta'' \mathrm{Y}'') \\ \mathrm{G}_w &= \gamma \mathrm{C} + \gamma' \mathrm{C}' + \gamma'' \mathrm{C}'' - (\gamma \mathrm{Y} + \gamma' \mathrm{Y}' + \gamma'' \mathrm{Y}'') \end{aligned} \tag{95a}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{X}_u &= \alpha K + \alpha K'' + \alpha'' K'' - (\alpha \Upsilon + \alpha' \Upsilon' + \alpha'' \Upsilon'') \\ \mathcal{X}_v &= \beta K + \beta K'' + \beta'' K'' - (\beta \Upsilon + \beta' \Upsilon' + \beta'' \Upsilon'') \\ \mathcal{X}_w &= \gamma K + \gamma K'' + \gamma'' K'' - (\gamma \Upsilon + \gamma' \Upsilon' + \gamma'' \Upsilon'') \end{aligned} \tag{95b}$$

Nun ergieht sich aber aus den Formeln (34 bis 55; 84, 85), dass wir für die beiden Fälle (90a) und (90b) die Werthe haben:

(96a) $$G_u = \frac{1}{2}\frac{dA}{dt}h + kl(\Gamma - B) + \Sigma\{a_0 . kl(C-B) + a_0'.lh(A-C) + a_0''.hk(B-A)\}$$
$$-(kW_2' + lV_1') - (kW_1' + lV_2') + (l^2 - k^2)U + h(lW - kV)$$
$$-\Sigma(vZ - wH) - \Sigma(a_0 . L + a_0'.M + a_0''.N)$$

(96b) $$X_u = \frac{1}{2}\frac{dA}{dt}h + kl(\Gamma - B) + \Sigma\{a_0 . kl(C-B) + a_0'.lh(A-C) + a_0''hk(B-A)\}$$
$$+(kW_2' + lV_1') - (kW_1' + lV_2') + (l^2 - k^2)U + h(lW - kV)$$
$$-\Sigma(vZ - wH) - \Sigma(a_0 . L + a_0'.M + a_0''.N)$$

In allen diesen Formeln bedeuten aber a_0, a_0', a_0'', resp. β_0, β_0', β_0'' resp. γ_0 γ_0', γ_0'' die Cosinus derjenigen Winkel, welche die drei Hauptaxen eines beliebigen Atomes mit der u-Axe, resp. v-Axe, resp. w-Axe des ganzen Systemes machen. Zugleich erhält man die Differentialausdrücke:

(67a) $$P_u = \frac{1}{2}(A_1'' - A_2'')h - (\frac{dk}{dt}\Gamma l - \frac{dl}{dt}Bk) + (\frac{dk}{dt}W_1' + \frac{dl}{dt}V_2')$$
$$-\Sigma\left\{a_0(\frac{dk}{dt}Cl - \frac{dl}{dt}Bk) + a_0'(\frac{dl}{dt}Ah - \frac{dh}{dt}Cl) + a_0''(\frac{dh}{dt}Bk - \frac{dk}{dt}Ah)\right\}$$
$$+h^2(U_2' - U_1') + (k^2U_1' - l^2U_2') + 2h(kV_2' - lW_1') - h(kV_1' - lW_2')$$
$$-(l\frac{dl}{dt} - k\frac{dk}{dt})U - h(\frac{dl}{dt}W - \frac{dk}{dt}V) + U_{11}''' + 2(kW_{22}'' + lV_{11}'')$$
$$+\Sigma(v\frac{dZ}{dt} - w\frac{dH}{dt}) + \Sigma(a_0 . \frac{dL}{dt} + a_0' . \frac{dM}{dt} + a_0'' . \frac{dN}{dt})$$

(79b) $$H_u = \frac{1}{2}(A_1'' - A_2'')h - (\frac{dk}{dt}\Gamma l - \frac{dl}{dt}Bk) + (\frac{dk}{dt}W_1' + \frac{dl}{dt}V_2') - 2(\frac{dk}{dt}W_2' + \frac{dl}{dt}V_1')$$
$$-\Sigma\left\{a_0(\frac{dk}{dt}Cl - \frac{dl}{dt}Bk) + a_0'(\frac{dl}{dt}Ah - \frac{dh}{dt}Cl) + a_0''(\frac{dh}{dt}Bk - \frac{dk}{dt}Ah)\right\}$$
$$+h^2(U_2' - U_1') - (k^2U_1' - l^2U_2') - h(kV_1' - lW_2')$$
$$-(l\frac{dl}{dt} - k\frac{dk}{dt})U - h(\frac{dl}{dt}W - \frac{dk}{dt}V) + U_{11}''' - 2(kW_{12}'' + lV_{12}'')$$
$$+\Sigma(v\frac{dZ}{dt} - w\frac{dH}{dt}) + \Sigma(a_0 . \frac{dL}{dt} + a_0' . \frac{dM}{dt} + a_0'' . \frac{dN}{dt})$$

Mit jedem dieser vier Aggregate correspondiren noch zwei andere bezüglich der beiden anderen Axen des Systemes, die wir wiederum für jetzt nur durch cyclische Permutation gebildet denken. Wir sind jedoch im Stande, diesen complicirten Ausdrücken kürzere und ungleich interessantere Formen zu geben, indem wir dieselben sofort auf die augenblicklichen Hauptträgheitsaxen des Atomensystemes reduciren. Zu diesem Ende setzen wir in Uebereinstimmung mit (§ 14; 22, 23) für die Grössen (§ 21; 24) die Bedingungen fest:

(98) $$U = 0 \qquad V = 0 \qquad W = 0$$

und haben dann für die Grössen (§ 21; 26) die einfachen Relationen

(99) $$-U_1' = U_2' = \frac{1}{2}U' \qquad -V_1' = V_2' = \frac{1}{2}V' \qquad -W_1' = W_2' = \frac{1}{2}W'$$

und noch für die Grössen (21) die ebenso einfachen Beziehungen

$$\text{a)}\quad -\frac{1}{2}\frac{dU'}{dt} = U_{11}'' + U_{12}'' \qquad -\frac{1}{2}\frac{dV'}{dt} = V_{11}'' + V_{12}'' \qquad -\frac{1}{2}\frac{dW'}{dt} = W_{11}'' + W_{12}''$$

$$\text{b)}\quad \frac{1}{2}\frac{dU'}{dt} = U_{12}'' + U_{22}'' \qquad \frac{1}{2}\frac{dV'}{dt} = V_{12}'' + V_{22}'' \qquad \frac{1}{2}\frac{dW'}{dt} = W_{12}'' + W_{22}'' \qquad (100)$$

Wir gewinnen nun mit (98, 99) für die auf die drei augenblicklichen Hauptträgheitsaxen des Atomensystemes bezogenen, im Zusammenhange der cyclischen Permutation stehenden Ausdrücke von der Form des ersten (96a) die wegen ihrer Einfachheit ungleich bedeutungsvolleren Werthe:

$$\begin{aligned} G_u &= \frac{1}{2}\frac{dA}{dt}h + kl(\Gamma - B) + \Sigma\{\alpha_0.kl(C-B) + \alpha_0'.lh(A-C) + \alpha_0''.hk(B-A)\} \\ &\quad - \Sigma(vZ - wH) - \Sigma(\alpha_0.L + \alpha_0'.M + \alpha_0''.N) \\ G_v &= \frac{1}{2}\frac{dB}{dt}k + lh(A - \Gamma) + \Sigma\{\beta_0.kl(C-B) + \beta_0'.lh(A-C) + \beta_0''.hk(B-A)\} \\ &\quad - \Sigma(w\Xi - uZ) - \Sigma(\beta_0.L + \beta_0'.M + \beta_0''.N) \\ G_w &= \frac{1}{2}\frac{d\Gamma}{dt}l + hk(B - A) + \Sigma\{\gamma_0.kl(C-B) + \gamma_0'.lh(A-C) + \gamma_0''.hk(B-A)\} \\ &\quad - \Sigma(uH - v\Xi) - \Sigma(\gamma_0.L + \gamma_0'.M + \gamma_0''.N) \end{aligned} \qquad (101a)$$

Dagegen ergeben sich für die auf dieselben Axen bezogenen Ausdrücke (96b), indem wir von den voranstehenden Grössen der Kürze und des Gegensatzes wegen Gebrauch machen, die Werthe:

$$\begin{aligned} X_u &= G_u + kW' - lV' \\ X_v &= G_v + lU' - hW' \\ X_w &= G_w + hV' - kU' \end{aligned} \qquad (101b)$$

Um andrerseits auch die Differentialausdrücke (97a, b) auf die Hauptaxen des Systemes zu reduciren, bezeichnen wir das in beiden Fällen auftretende und von dieser Reduction unberührte Aggregat — welches jedoch der Axe der u allein entspricht — mit

$$\begin{aligned} B_u = \frac{1}{2}(A_1'' - A_2'')h - \left(\frac{dk}{dt}\Gamma l - \frac{dl}{dt}Bk\right) \qquad &- \Sigma\left\{\alpha_0\left(\frac{dk}{dt}Cl - \frac{dl}{dt}Bk\right) + . + \cdot\right\} \\ + U_{11}''' + \Sigma\left(v\frac{dZ}{dt} - w\frac{dH}{dt}\right) \qquad &+ \Sigma\left\{\alpha_0.\frac{dL}{dt} + \alpha_0'.\frac{dM}{dt} + \alpha_0''.\frac{dN}{dt}\right\} \end{aligned} \qquad (102)$$

Dann tritt im ersten Falle, um P_u zu bilden, zu B_u noch das Aggregat

$$\begin{aligned} &(U_2' - U_1')h^2 + (k^2U_1' - l^2U_2') + 2h(kV_2' - lW_1') - h(kV_1' - lW_2') \\ &+ \left(\frac{dk}{dt}W_1' + \frac{dl}{dt}V_2'\right) + 2(kW_{22}'' + lV_{22}'') - \left(l\frac{dl}{dt} - k\frac{dk}{dt}\right)U - h\left(\frac{dl}{dt}W - \frac{dk}{dt}V\right) \end{aligned} \qquad (102a)$$

Aber zufolge (98) verschwinden die beiden letzten Parenthesen; mit Ausnahme der fünften reduciren sich vermöge (99) die übrigen Grössen auf

$$\frac{3}{2}h(hU' + kV' + lW') - \frac{1}{2}(h^2 + k^2 + l^2)U' - \frac{1}{2}\left(\frac{dk}{dt}W' - \frac{dl}{dt}V'\right) \qquad (102a')$$

so dass wir mittelst der »lebendigen Kraft der Torsion« (§ 18; 11b) und der »resultirenden Drehungsgeschwindigkeit θ« den kürzeren Ausdruck gewinnen:

$$\text{(103a)}\quad P_u = B_u + 2(kW_{22}'' + lV_{11}'') - \tfrac{1}{2}(\tfrac{dk}{dt}W' - \tfrac{dl}{dt}V') + \tfrac{3}{2}b.E - \tfrac{1}{2}\theta^2.U'$$

Im zweiten Falle tritt zu demselben Ausdruck (102), um Π_u zu bilden, das Aggregat:

$$\text{(102b)}\quad \begin{array}{l}(U_2' - U_1')b^2 - (k^2U_1' - l^2U_2') - h(kV_1' - lW_2') - 2(kW_{12}'' + lV_{12}'')\\ +(\tfrac{dk}{dt}W_1' + \tfrac{dl}{dt}V_2') - 2(\tfrac{dk}{dt}W_2' + \tfrac{dl}{dt}V_1') - (l\tfrac{dl}{dt} - k\tfrac{dk}{dt})U - h(\tfrac{dl}{dt}W - \tfrac{dk}{dt}V)\end{array}$$

Indem nun hiervon wieder die beiden letzten Parenthesen wegen (98) fortfallen, die übrigen aber, mit Ausnahme der vierten, sich durch (99) auf

$$\text{(102b')}\quad \tfrac{1}{2}h(hU' + kV' + lW') + \tfrac{1}{2}(h^2 + k^2 + l^2)U' - \tfrac{3}{2}(\tfrac{dk}{dt}W' - \tfrac{dl}{dt}V')$$

zurückführen lassen, erhalten wir mittelst jener Bezeichnungen das Resultat:

$$\text{(103b)}\quad \Pi_u = B_u - 2(kW_{12}'' + lV_{12}'') - \tfrac{3}{2}(\tfrac{dk}{dt}W' - \tfrac{dl}{dt}V') + \tfrac{1}{2}h.E + \tfrac{1}{2}\theta^2.U'$$

Es ist von Interesse, die Differenz der beiden Grössen (103a) und (103b), also

$$P_u - \Pi_u = 2(kW_{22}'' + lV_{11}'') + 2(kW_{12}'' + lV_{12}'') + (\tfrac{dk}{dt}W' - \tfrac{dl}{dt}V') + h.E - \theta^2.U$$

durch die Relationen (100) auf die Form zu bringen:

$$\text{(104)}\quad P_u - \Pi_u = (\tfrac{dk}{dt}W' - \tfrac{dl}{dt}V') + (k\tfrac{dW'}{dt} - l\tfrac{dV'}{dt}) + h(kV' + lW') - (k^2 + l^2)U$$

weil man aus ihr ersieht, dass die rechte Seite, wie dies in der That nöthig ist, die Gestalt des auf die vw-Ebene bezüglichen unbestimmten Ausdrucks λ' in §11; 14a besitzt; specialisirt man nämlich jene unbestimmten Ausdrücke λ, μ, ν zu

$$\text{(105)}\quad \lambda = kW' - lV' \qquad \mu = lU' - hW' \qquad \nu = hV' - kU'$$

so ist zur Bestätigung der letzten Rechnungen bewiesen, dass der Unterschied der beiden endlichen Ausdrücke X_u und G_u (101a, b), welcher genau $= \lambda$ (105) ist, wenn er zuerst auf die feste yz-Ebene projicirt und dann um die in derselben festen Ebene genommenen Projectionen der beiden analogen Differenzen vermehrt wird, sich als ein nach der Zeit genommenes Integral darstellen lässt, unter welchem, wiederum aus den sie betreffenden *beweglichen* Ebenen auf *feste* projicirt, die drei Ausdrücke von der Form (104) auftreten.

Differentiiren wir nämlich, um die unumgängliche Rechnung in Kürze vorzunehmen, die kinetische Function

$$\text{(106)}\quad G = \alpha(kW' - lV') + \beta(lU' - hW') + \gamma(hV' - kU')$$

und integriren die einzelnen, nach den bisher befolgten Principien streng unterschiedenen Theile ihres vollständigen Differentialquotienten, so resultiren die Integrale

$$
\begin{aligned}
&a)\ G_1 = \int\left\{\alpha\left(\frac{dk}{dt}W' - \frac{dl}{dt}V'\right) + \beta\left(\frac{dl}{dt}U' - \frac{dh}{dt}W'\right) + \gamma\left(\frac{dh}{dt}V' - \frac{dk}{dt}U'\right)\right\}dt \\
&b)\ G_2 = \int\left\{\alpha\left(k\frac{dW'}{dt} - l\frac{dV'}{dt}\right) + \beta\left(l\frac{dU'}{dt} - h\frac{dW'}{dt}\right) + \gamma\left(h\frac{dV'}{dt} - k\frac{dU'}{dt}\right)\right\}dt \\
&c)\ G_3 = \int\left\{\alpha . h\,(kV' + lW') + \beta . k\,(lW' + hU') + \gamma . l\,(hU' + kV')\right\}dt \\
&d)\ G_4 = \int\left\{\alpha . (k^2 + l^2)\,U' + \beta\,(l^2 + h^2)\,V' + \gamma\,(h^2 + k^2)\,W'\right\}dt
\end{aligned}
\tag{107}
$$

als Theile von G, welches sie nach der Formel restituiren:

$$G = G_1 + G_2 + G_3 - G_4 \tag{108}$$

In der Annahme der Bedingungen (98) und ihrer Consequensen (99, 100) haben wir für die endlichen Ausdrücke (40, 43, 106) die Beziehungen

$$2K = G \qquad 2Q = -G \tag{109}$$

und zwischen den Integralen (41, 44, 107) die Relationen

$$
\begin{aligned}
2K_1 &= G_1 & 2Q_1 &= -G_1 \\
2K_2 + 2K_3 &= G_2 & 2Q_2 + 2Q_3 &= -G_2 \\
2K_4 &= -G_4 & 2Q_4 &= G_4 \\
2K_5 &= G_3 & 2Q_5 &= -G_3
\end{aligned}
\tag{109'}
$$

Zugleich erkennen wir genau, dass der Integralausdruck

$$\int\{\alpha\,(P_u - \Pi_u) + \beta\,(P_v - \Pi_v) + \gamma\,(P_w - \Pi_w)\}\,dt \tag{110}$$

aus der rechten Seite von (104) nach der Analogie gebildet und so mit der rechten Seite der Formel (108) identisch geworden, die endliche Grösse (106) entstehen macht. Dieser Integralausdruck also bestimmt den Unterschied der beiden bis jetzt betrachteten Möglichkeiten der partiellen Integration unserer Grundgleichung (88), in Bezug auf welche wir noch eine dritte Methode entwickeln müssen.

Vollziehen wir nämlich, wie früher in den Formeln (89 a, b, d, c, f, g,) partielle Integrationen, ohne damit eine Formeln (89 c') zu verbinden, und setzen die erhaltenen Resultate in (88) ein, so kommt für eine dritte unbestimmte Integrationsconstante $\mathfrak{C}$ die Gleichung

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{C} = {} & T + J + D - Q + P + B - L \\
& + R + H + T_2 - T_3 - J_1 - D_1 + Q_1 - Q_5 - K_1 - K_2 + K_3 + K_5 - \tfrac{1}{2}P_1 - B_2 + L^{(2)}
\end{aligned}
\tag{111}
$$

die, wie man aus der Zusammenstellung (56) ersieht, keine identischen Integrale enthält. Die Summe der endlichen Ausdrücke auf der rechten Seite dieser Gleichung bringen wir wieder am zweckmässigsten auf die Form

$$\alpha\,\mathfrak{R}_u + \beta\,\mathfrak{R}_v + \gamma\,\mathfrak{R}_w$$

Dann aber haben wir, wenn wir sofort die Bedingungen (98) auch hier festsetzen und den ersten der Ausdrücke (101 a) zur Kürze einführen, den einen Werth

$$\mathfrak{K}_u = G_u - (kW_1' + lV_2')$$

welcher, noch durch die Formeln (99) modificirt, nach der Analogie ergiebt:

$$\begin{aligned} \mathfrak{K}_u &= G_u + \tfrac{1}{2}(kW' - lV') \\ \mathfrak{K}_v &= G_v + \tfrac{1}{2}(lU' - hW') \\ \mathfrak{K}_w &= G_w + \tfrac{1}{2}(hV' - kU') \end{aligned} \tag{112}$$

Vereinigen wir in (111) alle Integrale in ein einziges und geben dann dem unter dem Integralzeichen stehenden Aggregat in gleicher Weise die Form

$$\alpha\,\mathfrak{Q}_u + \beta\,\mathfrak{Q}_v + \gamma\,\mathfrak{Q}_w$$

so wird mit Benutzung des Ausdrucks (102) der erste dieser Coefficienten

$$\mathfrak{Q}_u = B_u + (U_2' - U_1')h^2 - h(kV_1' - lW_2') + h(kV_2' - lW_1') - (kW_{12}'' + lV_{12}'') + (kW_{22}'' + lV_{11}'')$$
$$+ (\frac{dk}{dt}W_1' + \frac{dl}{dt}V_2') - (\frac{dk}{dt}W_2' + \frac{dl}{dt}V_1') - (l\frac{dl}{dt} - k\frac{dk}{dt})U - h(\frac{dl}{dt}W - \frac{dk}{dt}V)$$

Indem jetzt vermöge (98) die beiden letzten Parenthesen gleich Null werden und die übrigen, mit Ausnahme der vierten und fünften, sich durch (99) modificiren lassen, reducirt sich der obige Ausdruck auf

$$\mathfrak{Q}_u = B_u + h.E + k(W_{22}'' - W_{12}'') + l(V_{11}'' - V_{12}'') - (\frac{dk}{dt}W' - \frac{dl}{dt}V') \tag{113}$$

ein Werth, der mit den für die beiden ersten Fälle gegebenen (103 a, b) verglichen werden muss. Subtrahiren wir also (113) von (103 b), so wird die Differenz

$$\Pi_u - \mathfrak{Q}_u = -\frac{1}{2}(\frac{dk}{dt}W' - \frac{dl}{dt}V') - \{k(W_{12}'' + W_{22}'') + l(V_{11}'' + V_{12}'')\} - \frac{1}{2}hE + \frac{1}{2}\theta^2U'$$

die nun wegen der Formeln (100) den endgiltigen Werth annimmt:

$$\Pi_u - \mathfrak{Q}_u = -\frac{1}{2}(\frac{dk}{dt}W' - \frac{dl}{dt}V') - \frac{1}{2}(k\frac{dW'}{dt} - l\frac{dV'}{dt}) - \frac{1}{2}h(kV' + lW') + \frac{1}{2}(k^2 + l^2)U' \tag{114}$$

Bilden wir mittelst dieses und der beiden entsprechenden Werthe das Integral

$$\int\{\alpha(\Pi_u - Q_u) + \beta(\Pi_v - Q_v) + \gamma(\Pi_w + Q_w)\}dt \tag{115}$$

so folgt aus den Definitionen (107) und der Formel (108), dass sich dasselbe auf $-\frac{1}{2}$ G reducirt; aber dieser endliche aus (106) zu erhaltende Ausdruck ist vollkommen identisch mit dem aus (101b) und (112) berechneten Aggregat:

$$\alpha(\mathfrak{K}_u - X_u) + \beta(\mathfrak{K}_v - X_v) + \gamma(\mathfrak{K}_w - X_w)$$

Durch ähnliche Rechnungen überzeugt man sich leicht, dass das Integral

$$\int\{\alpha(\mathfrak{Q}_u - P_u) + \beta(\mathfrak{Q}_v - P_v) + \gamma(\mathfrak{Q}_w - P_w)\}dt \tag{116}$$

mittelst (113) u. (103a) dargestellt, sich gleichfalls auf $-\frac{1}{2}$ G reducirt. Wir haben damit bestätigt, dass die Summe der ebenfalls auf endliche Ausdrücke zurückgeführten Integrale (110, 115, 116), die uns gewisse Arbeitsgrössen repräsentiren, bei dieser cyclisch rückkehrenden Anordnung $= 0$ wird. Es ist endlich klar, dass wir analog der für die feste yz-Ebene geltenden Gleichung (111) mit demselben Rechte für zwei andere Constanten $\mathfrak{C}'$, $\mathfrak{C}''$ noch zwei Relationen bezüglich der zx- und der xy-Ebene aufstellen dürfen. Indem wir die in diesem dritten Falle partieller Integration auftretenden, mittelst der Grössen $\mathfrak{Q}_u$, $\mathfrak{Q}_v$, $\mathfrak{Q}_w$ (113) gebildeten Integralausdrücke mit $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{B}'$, $\mathfrak{B}''$ bezeichnen, haben wir zwischen diesen und den Ausdrücken (112) die Relationen:

$$\mathfrak{C}=\alpha\mathfrak{K}_u+\beta\mathfrak{K}_v+\gamma\mathfrak{K}_w+\mathfrak{B}\quad \mathfrak{C}'=\alpha'\mathfrak{K}_u+\beta'\mathfrak{K}_v+\gamma'\mathfrak{K}_w+\mathfrak{B}'\quad \mathfrak{C}''=\alpha''\mathfrak{K}_u+\beta''\mathfrak{K}_v+\gamma''\mathfrak{K}_w+\mathfrak{B}'' \tag{116}$$

für welche wir jedoch die zweckmässigere Darstellung vorziehen:

$$\begin{aligned}\mathfrak{K}_u &= \alpha\mathfrak{C}+\alpha'\mathfrak{C}'+\alpha''\mathfrak{C}'' - (\alpha\mathfrak{B}+\alpha'\mathfrak{B}'+\alpha''\mathfrak{B}'')\\ \mathfrak{K}_v &= \beta\mathfrak{C}+\beta'\mathfrak{C}'+\beta''\mathfrak{C}'' - (\beta\mathfrak{B}+\beta'\mathfrak{B}'+\beta''\mathfrak{B}'')\\ \mathfrak{K}_w &= \gamma\mathfrak{C}+\gamma'\mathfrak{C}'+\gamma''\mathfrak{C}'' - (\gamma\mathfrak{B}+\gamma'\mathfrak{B}'+\gamma''\mathfrak{B}'')\end{aligned} \tag{117}$$

Die in diesem Capitel erledigten Rechnungen haben uns nun dahin geführt, dass wir die inneren Eigenschaften der in stationären Bewegungszuständen begriffenen Atomen-Systeme von einer neuen, für die theoretische Chemie interessanten Seite beleuchten können.

Sechstes Capitel.

Das Gesetz der Erhaltung der Spannkraft oder der centrifugalen Energie als Grundgesetz der Beharrlichkeit eines chemischen Molecüles.

§ 26. Die drei Formen der *Spannkraftsintegrale* und die entsprechenden drei Formen der *Spannungsgleichungen*.
Nothwendigkeit der Annahme der *Spannungsgleichungen* neben den *Bewegungsgleichungen*. Die vollständigen Systeme der Differentialgleichungen für abgesonderte und nicht abgesonderte Molecüle.

§ 26. Es gilt, ehe wir die Entscheidung über unsere neuen allgemeinen Integrale der Dynamik von Massen-Systemen treffen, die Anzahl und die Zusammensetzung derjenigen Differentialgleichungen zu bestimmen, die jenen als nothwendige Voraussetzung zu Grunde liegen.

Da es sich bei unserem Problem, die *Grundgesetze des Zusammenhanges der Bewegungen der einzelnen Atome eines chemischen Molecüles* zu bestimmen, nur um die Verschiebungen ihrer Massenmittelpuncte in Bezug auf den augenblicklichen Massenmittelpunct ihrer Gesammtheit, um die Drehung

dieses ihres Systemes um dessen augenblickliche Hauptträgheitsaxen und endlich um die Rotation der einzelnen Atome um ihre in ihnen unbeweglichen Massenmittelpuncte handelt, während die absolute Translation des in seinem Schwerpuncte concentrirt gedachten Atomensystems der Frage nach seinem inneren Zusammenhange ferner liegt: dürfen wir uns um so mehr erlauben, die für die genannten Bewegungsarten nach den elementaren Principien der Mechanik im 3. Cap. aufgestellten Differentialgleichungen zur Entscheidung auch für dies Problem herbei zu ziehen, als die Zusammensetzung derselben, namentlich die Anzahl der in ihnen enthaltenen, differentiirten oder nicht differentiirten, von der Zeit abhängigen Bestimmungsstücke noch unerörtert blieb.

Die symbolische Grundgleichung der Dynamik (§ 13; 2), wie sie für ein freies System von Massen gilt, welches also keinen gegebenen Bedingungsgleichungen zwischen den Bestimmungsstücken ihrer Lage unterworfen ist, lieferte uns für ein System von n chemischen Atomen, welches theils seinen eigenen inneren, theils den von anderen Atomen-Systemen herrührenden mechanischen Anziehungskräften ausgesetzt ist, eine erste Gruppe von $3n$ Differentialgleichungen zweiter Ordnung: wir definirten nämlich (§ 13; 13) durch die für jedes der n Atome besonders geltenden Gleichungen

$$\mathrm{mu}'' = \Xi \qquad \mathrm{mv}'' = H \qquad \mathrm{mw}'' = Z \tag{1}$$

die in den Richtungen der augenblicklichen Hauptträgheitsaxen des ganzen Massen-Systemes gemessenen Verschiebungen der Massenmittelpuncte seiner einzelnen Atome. In diesem Systeme der Bewegungsgleichungen bedeuten Ξ, H, Z stets die jenen inneren Axen parallen Componenten der Resultante aller Kräfte, welche theils von den übrigen Atomen desselben Systemes, theils von den Atomen anderer in der Umgebung des ersten befindlicher Systeme auf den Massenmittelpunct eines Atomes des betrachteten Systemes ausgeübt werden. Dabei besitzen die denselben inneren beweglichen Axen stets parallelen Beschleunigungen des Massenmittelpunctes eines Atomes, jedoch bezogen auf den Schwerpunct des Systemes, Werthe, die nach den Definitionsformeln (§ 11; 19) dem einen Werthe

$$\mathrm{u}'' = \frac{d^2u}{dt^2} + 2\left(k\frac{dw}{dt} - l\frac{dv}{dt}\right) + \left(\frac{dk}{dt}\,w - \frac{dl}{dt}\,v\right) + h\,(kv + lw) - (k^2 + l^2)\,u \tag{2}$$

analog zu bilden sind. Dieser Ausdruck enthält ausser den Coordinaten u, v, w, deren für ein System von n Atomen $3n$ zu bestimmen sind, die 3 Geschwindigkeiten h, k, l, mit welchen dieses System um seine Hauptträgheitsaxen rotirt. Diese Grössen hängen durch die Formeln (§ 11; 11) von den veränderlichen Cosinus der Winkel ab, welche die drei Hauptaxen des Systemes mit den drei im Raume fest gedachten Coordinatenaxen machen; aber diese 9 Winkel-Cosinus, gebunden an 6 von einander unabhängige Relationen (§ 11; 10a) lassen sich, wie *Euler* lehrte, durch die Sinus und Cosinus von nur 3 Winkeln ausdrücken, welche, an keine Bedingung mehr

gebunden, die Lage des beweglichen Axensystems in Bezug auf diejenige des festen, vollständig definiren. Welchen Ort aber der augenblickliche Massenmittelpunct des Atomensystemes als Mittelpunct des beweglichen Axensystems in Bezug auf das feste Axensystem einnehmen möge, darf uns aus bekanntem Grunde jetzt gleichgiltig sein. Wenn wir also die 3 Grössen h, k, l vermöge der — namentlich aus der »Theorie der Rotation eines nur sich selber überlassenen starren Systemes von Massenpuncten um seinen Schwerpunct« bekannten — *Euler*'schen Reductionsformeln durch 3 unabhängige Veränderliche und deren erste nach der Zeit genommene Differentialquotienten ausgedrückt annehmen und diese Ausdrücke nebst ihren nochmaligen Ableitungen in den linken Seiten aller $3n$ Gleichungen (1) substituirt denken, so enthalten die Seiten zur linken Hand als ganze rationale Ausdrücke $(3n + 3)$ unabhängige Veränderliche nebst deren ersten und zweiten Differentialquotienten. Wofern nun das Atomensystem der Einwirkung seiner Umgebung auf eine gewisse Dauer entzogen ist, — welchen früher seiner Beschränktheit wegen zurückgewiesenen Fall wir vorläufig nur um seiner Einfachheit willen betrachten wollen, — sind die rechten Seiten derselben Gleichungen (auf Grund der üblichen Voraussetzung über die Abhängigkeit der von den Atomen des Systemes wechselseitig ausgeübten Kräfte von den Abständen ihrer Massenmittelpuncte) gebrochene, irrationale Ausdrücke in den $3n$ Coordinaten u, v, w allein, indem sie zugleich weder deren Differentialquotienten, noch jene veränderlichen drei Winkel oder deren Ableitungen enthalten. Weil also nach dieser Auseinandersetzung die *Anzahl der Variablen* des Problems *die Anzahl der* dafür zu Gebote stehenden *Differentialgleichungen* (1) um 3 *übertrifft*, sind wir darauf hingewiesen, das System dieser *Bewegungsgleichungen* durch die Bestimmung von 3 *neuen Differentialgleichungen* zu vervollständigen, welche, unter einander unabhängig, wohl dieselben Veränderlichen, aber keine anderen mehr enthalten. Zwar genügen der letzten Forderung die an demselben Orte (§ 13; 14) abgeleiteten und (§ 13; 32) entwickelten Differentialgleichungen, welche die *Rotation* und die *innere Torsion* des Atomensystemes zum Theil beherrschen. Allein sie sind, wie es der blosse Anblick ihrer ersten Form (§ 13; 14) erkennen lässt, durch einfache algebraische Operationen aus der Gesammtheit der Bewegungsgleichungen (§ 13; 13) hergeleitet und enthalten desshalb *keine neuen Bestimmungen* über den Zusammenhang der Veränderungen aller in unser Problem eingegangenen Grössen. Und dieser eine Umstand macht sie durchaus ungeeignet, das System der Bewegungsgleichungen (1) zu ergänzen. Aber nachdem wir einmal mittelst einer Kette strenger Schlüsse, deren Allgemeinheit durch keine unziemliche Voraussetzung, durch keine bedenkliche Definition beschränkt ward, von den *d'Alembert*'schen Grundgleichungen der Dynamik zu den Relationen (§ 25; 95 a; 95 b; 117) fortgeschritten sind und soeben die Nothwendigkeit der Annahme dreier von den Bewegungsgleichungen vollständig

unabhängiger Differentialgleichungen erkannt haben, dürfen wir um so weniger Anstand nehmen, diese unumgänglich nöthigen Bedingungen aus jenen Relationen zu entnehmen, als wir grade dadurch in den Besitz von drei neuen dynamischen Integralgleichungen gelangen, welche durch die (§ 5) vollzogene Erweiterung des wichtigsten Begriffes der Mechanik gefordert sind. Aber diese Relationen bieten uns die Möglichkeit die zu den Bewegungsgleichungen hinzugeforderten neuen Differentialbedingungen über den Zusammenhang der Beschleunigungen, welche sowohl die innere relative Translation der Atommassenmittelpuncte, als auch die Rotation der einzelnen Atome und des ganzen Atomensystemes um die respectiven Hauptträgheitsaxen erfahren muss, damit *das Atomensystem ein seiner Umgebung gegenüber fest zusammengeschlossenes, durch einen stationären inneren Bewegungszustand ausgezeichnetes und darum zu einem selbständigen Auftreten im Raume, zu eigenartiger Einwirkung auf seine Umgebung befähigtes chemisches Molecül repräsentire,* in drei verwandten Formen aufzustellen, deren Dasein uns nur auf die Vermuthung bringen kann, dass sie *verschiedene Modificationen* des stationären inneren Molecularbewegungszustandes begründen. Denn in der That, es folgt aus jener ersten Gleichung (§ 25; 95a)

$$G_a = aC + a'C' + a''C'' - (aY + a'Y' + a''Y'') \tag{3}$$

dass der Ausdruck G_a, welcher aus den Geschwindigkeiten der inneren relativen Translation der Massenmittelpuncte aller einzelnen Atome des Systemes und aus denen aller seiner möglichen Rotationen vollkommen rational, dagegen aus den Ortsbestimmungsstücken der Atommassenmittelpuncte theilweise irrational zusammengesetzt ist, ohne die Annahme der Bedingungen, dass $Y = Y' = Y'' = 0$ sei, einen schlechterdings unbestimmten Werth besitzt, da ja diese Integralausdrücke von den noch dazu ohne die genannten Bedingungen nicht vollständig definirten Werthveränderungen abhängen, welche

1) die Richtungscosinus der Hauptträgheitsaxen und die auf diese Axen resp. bezogenen Drehungs-Geschwindigkeiten und -Beschleunigungen sowohl des ganzen Atomensystemes, als auch der einzelnen Atome,
2) die auf dieselben Axen und ihren Mittelpunct, den Schwerpunct des Systemes, bezogenen inneren relativen Coordinaten, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen aller Atommassenmittelpuncte

im Verlaufe der beliebigen Zeitstrecke erleiden, über welche die Integration sich ausdehnt. Unter diesen Umständen also könnten wir, da die Zeitstrecke, während welcher das System äusseren und inneren Kräften ausgesetzt sein soll, unbedingt beliebig bleiben muss, nimmermehr, so lange jeder der gedachten Integralausdrücke einen von Null verschiedenen Werth besitzt, den Werth von G_a angeben. Wir können es aber auf der Stelle,

wenn wir jene Integrale einzeln gleich Null setzen. Denn dann hat der endliche Ausdruck G_u am Ende einer beliebig lang gewählten Zeitstrecke einen Werth, der nur von definirbaren Constanten und der Lage abhängt, welche die erste Hauptträgheitsaxe des Systemes zu diesem Zeitpunct einnimmt. Dieselben Schlüsse gelten für die Werthbestimmung der den beiden anderen augenblicklichen Hauptträgheitsaxen des Atomensystemes entsprechenden endlichen Ausdrücke G_v, G_w, die unter denselben drei Bedingungen angebbare Werthe haben. Aber die Forderung, dass jeder der drei Integralausdrücke Y, Y', Y'' für sich $=0$ sei, kommt darauf zurück, dass die drei Differentialausdrücke (§ 25; 103a) für jeden Zeitpunct innerhalb des Integrationsintervalles einzeln verschwinden. Wir nehmen nun in der That die drei Differentialgleichungen

(4a) $P_u = 0 \qquad P_v = 0 \qquad P_w = 0$ (für § 25; 103a)

die wir hinfort die »Spannungsgleichungen *erster* Art« nennen wollen, zur vollständigen Definition aller Bestimmungsstücke der verschiedenen bei einem Atomensysteme möglichen Bewegungsarten zu den Bewegungsgleichungen hinzu. Sind sie erfüllt, so gelten auch nach (§ 25; 95a) die drei Integralgleichungen erster Ordnung:

(5a) $G_u = C\alpha + C'\alpha' + C''\alpha'' \quad G_v = C\beta + C'\beta' + C''\beta'' \quad G_w = C\gamma + C'\gamma' + C''\gamma''$

die wir als »Spannkraftsintegrale *erster* Art« bezeichnen.

Ganz ähnliche Betrachtungen bezüglich der einzelnen Relationen (95 b) geben uns in den Differentialgleichungen zweiter Ordnung:

(4b) $\Pi_u = 0 \qquad \Pi_v = 0 \qquad \Pi_w = 0$ (für § 25; 103b)

die »Spannungsgleichungen *zweiter* Art« und zugleich in den nur Differentialquotienten erster Ordnung wegen (§ 25; 101b) enthaltenden Relationen

(5b) $X_u = K\alpha + K'\alpha' + K''\alpha'' \quad X_v = K\beta + K'\beta' + K''\beta'' \quad X_w = K\gamma + K'\gamma' + K''\gamma''$

die »Spannkraftsintegrale *zweiter* Art«.

Dieselben Schlüsse, noch auf die Relationen (§ 25; 117) angewendet, liefern uns in den Differentialgleichungen zweiter Ordnung:

(4c) $\mathfrak{Q}_u = 0 \qquad \mathfrak{Q}_v = 0 \qquad \mathfrak{Q}_w = 0$ (für § 25; 113)

die »Spannungsgleichungen *dritter* Art« und in ihrem Gefolge für die Grössen (§ 25; 112) die Beziehungen

(5c) $\mathfrak{K}_u = \mathfrak{C}\alpha + \mathfrak{C}'\alpha' + \mathfrak{C}''\alpha'' \quad \mathfrak{K}_v = \mathfrak{C}\beta + \mathfrak{C}'\beta' + \mathfrak{C}''\beta'' \quad \mathfrak{K}_w = \mathfrak{C}\gamma + \mathfrak{C}'\gamma' + \mathfrak{C}''\gamma''$

als »Spannkraftsintegrale *dritter* Art«.

Es sind die Formelgruppen (5a, b, c) und ihre resp. Voraussetzungen (4a, b, c) die wir zur mathematischen Definition der Beharrlichkeit eines chemischen Molecüles einzig tauglich erfunden haben.

Schon in unserer Definition des chemischen Molecüles (§ 9; Defin. b) bezeichneten wir als erste unserer Hauptaufgaben die *analytische Formulirung derjenigen Bedingungen, welche den Umfang des allgemeineren Begriffes »Atomensystem« insoweit beschränken, und zugleich seinen Inhalt*

insofern bereichern, dass es, beharrlich in der Bewegung in Bezug auf seinen Massenmittelpunct, ein mit gewissen, in Wirklichkeit nachweisbaren Eigenschaften ausgestattetes »chemisches Molecül« repräsentirt. Und dies Problem ist jetzt gelöst. Denn jene Spannkraftsintegrale — welcher Art auch ihre Form sei — sagen aus, dass für das chemische Molecül ein allgemeines Theorem des Sinnes gilt:

Wenn in einem der Wirkung innerer und äusserer Kräfte überlassenen Molecül dessen in seinem Massenmittelpunct sich rechtwinklig kreuzende Hauptträgheitsaxen durch ihre Bewegung im absoluten Raume gradlinige Oberflächen erzeugen, sind immer, so lange es besteht, drei Functionen, welche alle Bestimmungsstücke der Lage und Bewegung der einzelnen das Molecül zusammensetzenden Atome enthalten, einzig nur von der Richtung der Axe, auf welche sie gehen, abhängig, so dass jede dieser Functionen immer zu demselben Werthe zurückkehrt, wenn die ihr entsprechende Hauptträgheitsaxe wieder in die alte Lage oder in eine neue, dieser parallele, Lage übergeht. I

Dies ist in seiner rein mathematischen Fassung, der wir für jetzt den Vorzug geben, das für die theoretische Chemie fundamentale Gesetz der Erhaltung der Spannkraft oder der centrifugalen Energie eines jeden einmal entstandenen Molecüles, weil es den beharrlichen Bewegungszustand dieses Atomensystems bedingt. Allgemein für innere und äussere Kräfte giltig, welche die einzelnen Atome des Molecüles angreifen, begründet es insofern einen festen Zusammenhang einer Anzahl von Atomen, als deren Abstände und Geschwindigkeiten in Bezug auf den Massenmittelpunct ihres Systems nicht allein niemals unendlich grosse Werthe annehmen können, sondern im Gegentheil immerwährende periodische Schwankungen um endliche mittlere Werthe machen müssen. Dies ist der Grund, wesshalb wir, so lange für ein Atomensystem eine der drei Gruppen von Spannungsgleichungen ausser den Bewegungsgleichungen erfüllt ist, dasselbe, weil dann die Spannkraftsintegrale immer gelten, als ein »Molecül« im Sinne der heutigen Chemie anzusprechen uns berechtigt glauben.

Wir kennen bereits das vollständige System der Differentialgleichungen zweiter Ordnung für abgesonderte, d. h. ausschliesslich ihren eignen inneren Kräften überlassene Molecüle. Wir haben aber noch zu prüfen, ob auch für eine Anzahl nicht abgesonderter d. h. in gegenseitiger Wechselwirkung begriffener Molecüle die zur analytischen Definition aller in diesem Falle vorkommenden Veränderlichen ausreichende Anzahl von Differentialgleichungen vorhanden ist. Es seien dann $n, n', n'', ..$ die Anzahlen von Atomen, welche die einzelnen in der Anzahl p vorhandenen Molecüle zusammensetzen und $N = n + n' + n'' + . +.$ die Anzahl aller in allen Molecülen enthaltenen Atome. Die Bewegungsgleichungen (1), für alle Atome aufgestellt, bilden vereinigt ein System von $3N$ Differentialgleichungen zweiter Ordnung, welche die »intramolecularen relativen Coordinaten u, v, w; . . .« der Atomenmassen-

6*

mittelpuncte und jene $3p$ Winkelgrössen enthalten, welche die absoluten Positionen der Hauptaxen jedes einzelnen Moleculs bestimmen.

Irgend eine Gruppe der Spannungsgleichungen (4a, b, c), für alle Molecüle angesetzt, liefert zur Ergänzung $3p$ Differentialgleichungen zweiter Ordnung in denselben Variablen. Und diese Anzahl von $3(N+p)$ Differentialgleichungen genügt vollkommen, um die ebenso vielen Veränderlichen in diesem allgemeinsten Falle der Wechselwirkung beliebig vieler Molecüle hinsichtlich ihrer gegenseitigen Abhängigkeit zu definiren.

Für abgesonderte oder nicht abgesonderte Molecüle reichen die »Differentialgleichungen (§ 13; 33) der selbständigen Rotation der Atome um ihre eigenen Hauptträgheitsaxen« in ihrer Gesammtheit immer vollständig aus, um die Positionen aller Atome, welche Anzahlen von ihnen auch zu Molecülen verbunden sind, rücksichtlich ihres Zusammenhanges mit allen in diesem Falle vorhandenen übrigen Veränderlichen zu definiren.

Die letzte Verallgemeinerung, welche wir in unseren Spannkraftsintegralen sowie in den ihnen zu Grunde liegenden Spannungsgleichungen vorzunehmen haben, um unserer Hypothese (§ 9; Defin. c.) treu zu bleiben, dass nämlich der Lichtäther der Rest der Verdichtung der uranfänglichen Materie ist, besteht nun darin, dass wir in jenen Gleichungen von jetzt an nehmen:

$$(6)\quad \begin{aligned} A &= \Sigma m(v^2+w^2)+\Sigma\mu(\eta^2+\zeta^2) \\ B &= \Sigma m(w^2+u^2)+\Sigma\mu(\zeta^2+\xi^2) \\ \Gamma &= \Sigma m(u^2+v^2)+\Sigma\mu(\xi^2+\eta^2) \end{aligned} \qquad (7)\quad \begin{aligned} U' &= \Sigma m\left(v\frac{dw}{dt}-w\frac{dv}{dt}\right)+\Sigma\mu\left(\eta\frac{d\zeta}{dt}-\zeta\frac{d\eta}{dt}\right) \\ V' &= \Sigma m\left(w\frac{du}{dt}-u\frac{dw}{dt}\right)+\Sigma\mu\left(\zeta\frac{d\xi}{dt}-\xi\frac{d\zeta}{dt}\right) \\ W' &= \Sigma m\left(u\frac{dv}{dt}-v\frac{du}{dt}\right)+\Sigma\mu\left(\xi\frac{d\eta}{dt}-\eta\frac{d\xi}{dt}\right) \end{aligned}$$

worin die neuen ξ, η, ζ die den augenblicklichen Hauptträgheitsaxen eines chemischen Molecüles parallelen und von dessen Massenmittelpunct aus gemessenen Coordinaten einer Aethermonade mit der Masse μ bedeuten, so zwar, dass das erste Summenzeichen alle Atome des Molecüles, das zweite die Monaden der gespannten Aetherhüllen umfasst, welche in der nächsten Umgebung der einzelnen Atome eines Moleculs durch Anziehung festgehalten sind.

Anmerkung: Wenn man nämlich die Farbenveränderung erklären will, welche gewisse mit Krystallwasser krystallisirende chemische Verbindungen bei dem Austritt dieses Krystallwassers aus ihren Molecülen erleiden, so liegt offenbar die wahrscheinlichste Ursache dieser Erscheinung in dem Umstande, dass die Schwingungen der einem chemischen Molecül immanenten Aethermonaden in ihrer Oscillationsdauer und Wellenlänge ganz wesentlich beeinflusst werden durch die relative Lagerung der Atome eines Molecüles. Desshalb betrachten wir eine unangebbare Anzahl von Aethermonaden als eine wesentliche Zugabe zu der Stoffmasse eines Molecüles, dessen Atom-Configuration jedoch

durch jene um so weniger bestimmt wird, als höchst wahrscheinlich die Masse aller einem Molecül anhaftenden Aethermonaden gegen die Masse selbst nur eines Wasserstoffatomes verschwindend klein ist.

§ 27. Wir gehen nun an die Erläuterung unserer im vorigen § aufgestellten Integraltheoreme, welche die Erhaltung der inneren centrifugalen Energie eines chemischen Molecüls dahin definiren, dass eine aus den Bestimmungsstücken der *Bewegung* gebildete *kinetische* Function sich mit einer ihr *wesensgleichen*, aber aus den Bestimmungsstücken der *Positionen* gebildeten *dynamischen* Function durch blosse Addition zu einer in feste Grenzen eingeschlossenen *periodischen* Function zusammengesetzt. Dies ist jene *kanonische* Form der allgemeinen dynamischen Integralgleichungen *erster* Ordnung, die wir aus *sachlichen* Gründen stets anderen, ursprünglichen Formen vorziehen.

Die Verschiedenheit der auf den linken Seiten unserer Spannkraftsintegrale (5a, b, c) stehenden Aggregate (§ 25; 101a, b und 112), von denen sich je drei auf dieselbe Molecül-Hauptaxe beziehen, fordert zu ihrer Erklärung einige Bemerkungen über die drei (als vorzugsweise möglich nachgewiesenen) Modificationen des stationären inneren Bewegungszustandes eines Molecüls. Dieselben fanden ihren Ursprung in der Unmöglichkeit, sämmtliche Integrationen in der fundamentalen Gleichung (§ 25; 88) wirklich auszuführen, also in der Unmöglichkeit, das Gesammtresultat der Anhäufung sowohl der allen Monaden aller Atome des Systemes überhaupt eigenen Centrifugalkräfte, als auch ihrer Gegenwirkungen ausschliesslich in den ursprünglichen Orts- und Richtungs-Bestimmungsstücken und deren *ersten* Derivirten darzustellen. Jedoch nicht lange konnte dieses Hinderniss befremden; denn der Calcül gab uns dadurch ungezwungen diejenigen Gleichungen in die Hand, welche die erforderlichen neuen, den inneren festen Zusammenhalt des Molecüls entscheidenden analytischen Bestimmungen enthalten. Jetzt aber bringt uns, wenn wir diesen Umstand erwägen, die Analyse der Arbeitsintegrale in § 22 zwei Gedanken in's Bewusstsein, den einen: *dass ein Theil der den Monaden der Atome vermöge ihrer Bewegungen längs irgend welcher Curven veränderlicher Krümmung eigenthümlichen Centrifugalkräfte den inneren relativen Bewegungen immanent sich erhält und nicht etwa, indem sich jene unter allen Umständen in das Differential einer um eine Differentation ärmeren kinetischen Function verwandeln lassen müssten, dazu gelangen, einen angebbaren Gesammteindruck auf die äussere Umgebung hervorzubringen*, den anderen: *dass der Verlauf der stetigen Veränderungen des inneren beharrlichen Bewegungszustandes eines chemischen Molecüls, welche durch die Werthveränderungen von kinetischen Functionen erster Ordnung bedingt sind, in besondere Abschnitte getheilt wird, innerhalb deren jede eigenthümliche stationäre Bewegungsart eine besondere analytische Definition erfährt.* Denn dies ist offenbar die *sachliche* Bedeutung der rein analytischen Möglichkeit, *3 characteristische Formen* unserer neuen *Spann-*

kraftsintegrale und *ebenso viele ausgezeichnete Formen* der *Spannungsgleichungen* als Fundament für die mechanische Theorie des chemischen Molecüls aufzustellen.

Um nun bezüglich dieser Verhältnisse zu grösserer Klarheit durchzudringen, erläutern wir zunächst die Zusammensetzung und die mechanische Bedeutung der partiellen Spannkräfte eines Molecüls und die Beziehungen dieser kinetischen Functionen erster Ordnung zu den ihnen wesensgleichen, in § 18 behandelten partiellen lebendigen Kräften, die einem Atomensystem überhaupt, also auch einem chemischen Molecüle, zukommen.

In den auf die Hauptaxen eines Molecüls bezogenen drei symmetrischen Aggregaten (§ 25; 101a) treten uns zuerst entgegen die Ausdrücke

$$(8)\qquad \frac{1}{2}\frac{dA}{dt}h = h\Sigma m\rho_u\frac{d\rho_u}{dt} \quad , \quad \frac{1}{2}\frac{dB}{dt}k = k\Sigma m\rho_v\frac{d\rho_v}{dt} \quad , \quad \frac{1}{2}\frac{d\Gamma}{dt}l = l\Sigma m\rho_w\frac{d\rho_w}{dt}$$

deren Darstellung in dieser Form sich auf die Definitionen (§ 21; 26a u. § 14; 40) gründet. Diese gehälfteten Producte der Rotationsgeschwindigkeiten eines Molecüls (um seine Hauptaxen) in die nach der Zeit genommenen Differentialquotienten seiner Trägheitsmomente (in Bezug auf dieselben Axen) haben offenbar eine solche mechanische Bedeutung, dass *sie die während der Rotation des Molecüls, soweit alle Atome desselben an ihr gleichmässigen Antheil nehmen, im Falle einer Ausdehnung oder Verdichtung desselben von den Centrifugalkräften geleisteten endlichen Arbeiten bestimmen.* Indem wir die beiden Möglichkeiten einer *Ausdehnung* und einer *Verdichtung* des Molecüls, welche durch *positive* und *negative* Werthe der Differentialquotienten von A, B, Γ unterschieden werden, dadurch in der Sprache zusammenfassen, dass wir eine *Verdichtung* als eine *negative Ausdehnung* betrachten, nennen wir jene kinetischen Functionen (8): *Ausdehnungsspannkräfte eines Molecüls in Bezug auf seine Hauptaxen.* Wir bemerken noch, dass sie kein Analogon finden unter den partiellen lebendigen Kräften.

An zweiter Stelle finden wir die Grössen

$$(9)\quad kl(\Gamma-B)=kl\Sigma m(\rho_w^2-\rho_v^2)\ ,\ lh(A-\Gamma)=lh\Sigma m(\rho_u^2-\rho_w^2)\ ,\ hk(B-A)=hk\Sigma m(\rho_v^2-\rho_u^2)$$

deren Umformung nach den Definitionen (§ 21; 23b u. § 14; 40) vollzogen ist. Es ist wesentlich, diese kinetischen Functionen als *Determinanten* zu betrachten, welche *aus den Rotationsgeschwindigkeiten* eines Molecüls *und* aus seinen *Rotationsgrössen* (§ 14; 43) gebildet sind. Und diese Form folgt auch nothwendig aus dem durch synthetische Betrachtungen von *Poinsot* erkannten Theorem: *dass die durch die selbeigne Rotation eines Atomensystems entwickelten (beschleunigenden) Centrifugalkräftepaare zugleich auf der Richtung der »augenblicklichen Rotationsaxe« und auf derjenigen des »ursprünglichen Drehungs-Antriebes« senkrecht stehen.* Gemäss unserer Terminologie nennen wir sie hier: *die Spannkräfte der Rotation eines*

Molecüls um seine einzelnen Hauptaxen, eine bestimmte Grösse (9) auch wohl: *die auf die u-Axe (v-Axe, w-Axe) bezügliche centrifugale Energie der Rotation des Molecüls.* Diese partiellen Spannkräfte (9) correspondiren insofern mit der Grösse P (§ 18; 14), als jene, nunmehr *die lebendige Kraft der Rotation eines Molecüls* repräsentirend, sich als die *halbe Summe der Producte der Rotationsgeschwindigkeiten des Molecüls in seine Rotationsgrössen* darstellt, diese aber, wie erwähnt, als die *drei aus diesen zwei Gruppen von je drei Elementen darstellbaren Determinanten* erscheinen.

Auf ein Monadensystem bezogen, gehen die Grössen (9) im Falle der Erstarrung und Stetigkeit desselben über in *die durch die selbeigene Rotation eines chemischen Atomes um seine Hauptträgheitsaxen entwickelten Centrifugalkräftepaare*

$$kl\,(C - B) \qquad lh\,(A - C) \qquad hk\,(B - A) \tag{10}$$

welche, von diesen in jedem Atome unbeweglichen Axen auf die augenblicklichen Hauptaxen des Molecüls projicirt, als Summanden auftreten in den an dritter Stelle in (§ 25; 101a) eingeführten Summen:

$$\begin{array}{l} \Sigma\{a_0 . kl\,(C - B) + a_0' . lh\,(A - C) + a_0'' . hk\,(B - A)\} \\ \Sigma\{\beta_0 . \;\text{»} \quad \text{»} \; + \beta_0' . \;\text{»} \quad \text{»} \; + \beta_0'' . \;\text{»} \quad \text{»} \;\} \\ \Sigma\{\gamma_0 . \;\text{»} \quad \text{»} \; + \gamma_0' . \;\text{»} \quad \text{»} \; + \gamma_0'' . \;\text{»} \quad \text{»} \;\} \end{array} \tag{11}$$

Diese Grössen repräsentiren uns also: *die auf die Hauptaxen des Molecüls projicirten Spannkräfte der selbständigen Rotation aller seiner einzelnen Atome um ihre eignen Hauptaxen.*

Dann folgen in den Ausdrücken (§ 25; 101b u. 112) im Gegensatz zu (101a) noch die partiellen Spannkräfte

$$(kW' - lV') \qquad (lU' - hW') \qquad (hV' - kU') \tag{12}$$

welche als *Determinanten aus den Rotationsgeschwindigkeiten und den Torsionsgrössen* (§ 14; 38, 39) den Namen: *Spannkräfte der intramolecularen Torsion* verdienen; eine jede dieser Grössen (12) nennen wir einzeln auch: *die auf u-Axe (v-Axe, w-Axe) bezügliche centrifugale Energie der intramolecularen Torsion aller Atome eines Molecüls.* Diese Spannkräfte correspondiren ersichtlich mit der Grösse E (§ 18; 11b), welche wir nun die *lebendige Kraft (oder die tangentiale Energie) der intramolecularen Torsion aller Atome eines Molecüls* nennen dürfen. Auch jene ist im Gegensatz zu den Determinanten (12) die *Summe der Producte der Rotationsgeschwindigkeiten in jene Torsionsgrössen.*

Die Determinantenform dieser partiellen Spannkräfte (9, 10, 11, 12), welche schon durch die ähnliche Form der Differentialausdrücke (§ 21; 13, 6) im Grunde bedingt ist, muss uns grade desshalb als eines ihrer wesentlichen Merkmale gelten, weil sie die algebraischen Beziehungen zwischen den verschiedenen partiellen *Spannkräften* und *lebendigen Kräften* eines Molecüls verdeutlicht und später auch eine successive Elimination der verschieden-

artigen von äusseren Kräften auf ein Molecül ausgeübten Wirknngen gestatten wird.

Indem wir so die Zusammensetzung und die mechanische Bedeutung der verschiedenen partiellen Spannkräfte eines Molecüls erläutern und dabei die Formen, in welchen die innere centrifugale Energie eines Molecüls sich äussern kann, entsprechend den einzelnen in § 10 unterschiedenen inneren Bewegungsarten besonders betrachten, scheinen wir von einer partiellen Spannkraft zu abstrahieren, die als ein *Analogon* aufträte *zu der durch die Formel* (§ 18; 10*a*) *definirten inneren lebendigen Kraft T, welche der Translation der Massenmittelpuncte aller Atome in Bezug auf den Massenmittelpunct und die Hauptaxen des Molecüles zukommt.* Schon in § 22. nahmen wir davon Abstand, ein solches Analogon zu bilden, als wir in jenem § zum Behufe der partiellen Integration eine Reihe kinetischer Functionen erster Ordnung zusammenstellten, welche uns jetzt nach geschehener Integration die verschiedenen partiellen Spannkräfte eines Molecüls in Bezug auf seine Hauptaxen geliefert haben. Und dennoch giebt es drei kinetische Functionen, deren erste diese ist:

$$\sum m \frac{(v\frac{dw}{dt} - w\frac{dv}{dt})(v\frac{dv}{dt} + w\frac{dw}{dt})}{v^2 + w^2}, \quad \ldots \ldots \tag{13}$$

welche wir mit vollem Recht als die den drei Hauptaxen zugehörigen nnd der partiellen lebendigen Kraft *T* (§ 18; 10a) in ihrer Znsammensetzung genau entsprechenden *partiellen Spannkräfte der inneren zu dem Massenmittelpuncte und den Haugtaxen des Molecüls relativen Translation aller einzelnen Atommassenmittelpuncte* betrachten dürfen, und dies mit um so grösserer Berechtigung, als sie die (offenbar unumgänglichen) partiellen Spannkräfte (8) dadurch ergänzen würden, dass sie nicht allein durch die — nach (§ 14; 40) modificirten — Factoren

$$v\frac{dv}{dt} + w\frac{dw}{dt} = \rho_u \frac{d\rho_u}{dt} \quad \ldots \quad \ldots \tag{13a}$$

die *Ausdehnung* des Molecüls in Rechnung ziehen, sondern auch zngleich vermöge der — ganz ähnlich umgewandelten — Factoren

$$v\frac{dw}{dt} - w\frac{dv}{dt} = \rho_u^2 . \omega_u' \quad \ldots \quad \ldots \tag{13b}$$

die *Abweichungen der einzelnen Atome von ihren gemeinschaftlichen Rotationsgeschwindigkeiten* h, k, l, also die verschiedenen (§ 10 a. E. erörterten) *Torsionsgeschwindigkeiten* ω_u', ω_v', ω_w', der eiuzelnen Atome desselben Molecüls in der Rechnung erfassen lassen. Dann würden in der That die kinetischen Ausdrücke (13) in der Form

$$\sum m . \omega_u' . (v\frac{dv}{dt} + w\frac{dw}{dt}) \quad \ldots \quad \ldots \tag{13c}$$

den partiellen Spannkräften (8) mit Rücksicht auf (§ 21; 26a) volkommen

analog sein. Aber mit solchen kinetischen Functionen (13, c) würden wir zugleich auch irrationale und gebrochene Ausdrücke in unsere Spannungsgleichungen bekommen. Und dies ist der eine Umstand, der uns von ihrer Einführung damals Abstand nehmen liess; dazu kommt der andere, dass ihre Herbeiziehung einem gewissen, uns wohl bewussten, *geometrischen Princip der Integration* der Grundgleichungen (§ 20; 5) nicht zu entsprechen scheint. Wir begnügen uns desshalb für jetzt mit jenen früheren kinetischen Functionen, die so natürlich ungezwungen, wenn auch verhüllt, in unserer Rechnung sich von Anfang an bewegten, dass ihre Aufnahme in die Spannkraftsintegrale durchaus unbedenklich war. Wir kommen später auf diese noch tief geheimnissvollen molecular- mechanischen Beziehungen zurück.

Wir können die drei Summen der auf dieselbe Molecül-Hauptaxe sich beziehenden, von der wirklichen Bewegung herrührenden partiellen Spannkräfte (8, 9, 11, 12) nach dem Muster des in der heutigen mechanischen Wärmetheorie herrschenden Sprachgebrauchs die wirkliche, (oder actnellle) totale innere Spannkraft (oder centrifugale Energie) eines Molecüls nennen, wenn wir nur dabei nicht vergessen, dass der Begriff der *centrifugalen Energie* denjenigen einer *Richtung* oder *Axe* ausdrücklich fordert, in Bezug auf welche sie wirksam ist, und dass die Torsions-Spannkräfte (12) je nach der besonderen Modification des stationären intramolecularen Bewegungszustandes mit besonderen numerischen Coefficienten $(0,\ 1,\ \frac{1}{2})$ behaftet werden müssen.

Wir erläutern nun das Wesen der dynamischen Functionen auf den linken Seiten (§ 25; 101 a, b u. 112) unserer Spannkraftsintegrale (3 a, b u. 5). Eine eigenthümliche mechanische Bedeutung gewinnen hier die Kräftepaare

$$\Lambda = \Sigma(\mathrm{v}Z - \mathrm{w}H) \qquad M = \Sigma(\mathrm{w}\Xi - \mathrm{u}Z) \qquad N = \Sigma(\mathrm{u}H - \mathrm{v}\Xi) \tag{14}$$

welche, je nachdem sie negative oder positive Werthe haben, das *ganze Molecül um seine besonderen Hauptaxen in dem einen oder dem anderen Sinne mit Beschleunigung zu drehen streben*; ebenso die gleichartigen Grössen

$$\mathfrak{L} = \Sigma(\alpha_0 \mathrm{L} + \alpha_0' \mathrm{M} + \alpha_0'' \mathrm{N}) \quad \mathfrak{M} = \Sigma(\beta_0 \mathrm{L} + \beta_0' \mathrm{M} + \beta_0'' \mathrm{N}) \quad \mathfrak{N} = \Sigma(\gamma_0 \mathrm{L} + \gamma_0' \mathrm{M} + \gamma_0'' \mathrm{N}) \tag{15}$$

d. h. die Summen aller Drehungsmomente, welche die einzelnen Atome des Molecüls mit positiver oder negativer Beschleunigung um Axen zu drehen streben, die, den jedesmaligen Hauptaxen des Molecüles parallel, durch die Massenmittelpuncte der Atome gehen.

Da sich in der ersten Gruppe (14) die angedeutete Summation über alle Atome eines Molecüls und zwar auf Kräfte erstreckt, die — weil die anziehende (oder abstossende) Wirkung eines Atomes auf ein anderes desselben Molecüles und die Gegenwirkung des letzteren Atomes auf das erstere beide in der Richtung der Verbindungslinie der Massenmittelpuncte der Atome erfolgen und einander entgegengesetzt gleich sein müssen — paarweise mit demselben absoluten Werthe, aber dem entgegengesetzten Vor-

zeichen jederzeit auftreten: so können diese dynamischen Functionen nur solche in den Richtungen der augenblicklichen Hauptträgheitsaxen des Moleküls geschätzte Kräfte Ξ, H, Z enthalten, welche von den Atomen anderer in der Umgebung des betrachteten befindlicher Molecüle herrühren, und müssen durchaus alle diejenigen Kräfte der Wechselwirkung je zweier Atome eines und desselben Molecüls entbehren, welche die Massenmittelpuncte der Atome gegenseitig zu verschieben streben.

Anders ist es mit den Kräftepaaren (15); denn wir können nicht sagen, dass auch die von je zwei Atomen als starren Monadensystemen auf einander ausgeübten Kräftepaare einander unter allen Umständen entgegengesetzt gleich seien. Und aus solchen, für jedes Atomen-Paar, — dessen eines Atom immer dem betrachteten Molecüle angehören muss, wogegen das zweite theils diesem, theils anderen Molecülen eingesetzt sein kann, — berechenbaren Drehungsmomenten entstehen durch Summation, indem man das zweite Atom jenes Paares innerhalb desselben Molecüls mit Ueberspringung jenes ersten und innerhalb der Umgebung beliebig variiren lässt, die in (15) durch L, M, N bezeichneten Kräftepaare, die jenes erste Atom um seine eignen Hauptaxen in dem einen oder anderen Sinne zu drehen streben. Dann erst, wenn das System dieser drei für jedes Atom des Molecüls bestehenden Drehungsmomente durch ein anderes, ihm in der resultirenden Wirkung gleichwerthiges ersetzt ist, indem man die in je eine der drei Molecül-Hauptaxen fallenden Projectionen der letzten Kräftepaare addirt, entstehen durch Summation dieser neuen, ein Atom angreifenden Drehungsmomente über alle Atome des Molecüls die Kräftepaare $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$ (14), von denen man also, nach dieser Auseinandersetzung über ihre Entstehung durchaus nicht behaupten darf, dass in ihnen die auf eine Drehung um ihre eigenen Massenmittelpuncte hinarbeitenden Wechselwirkungen aller Atome eines und desselben Molecüls sich in ihrer Gesammtheit grade aufgehoben haben müssten.

Daraus folgt also, dass im Allgemeinen die dynamischen Functionen

$$(16) \qquad (A+\mathfrak{L}) \qquad (M+\mathfrak{M}) \qquad (N+\mathfrak{N})$$

sowohl innere als äussere Kräfte für ein bestimmtes Molecül enthalten; jene können sich aber *nur in der Beschleunigung der selbeigenen Rotation der Atome um ihre Massenmittelpuncte* äussern, diese sowohl *in der Beschleunigung der ebengedachten Bewegung*, als auch *in den beschleunigten Verschiebungen der Atommassenmittelpuncte parallel zu den Hauptaxen des Molecüls.*

Aber auch dieser Gegenstand verlangt, dass wir in die schon am Ende des 4. Cap. angeregte *Frage nach der Beschaffenheit aller zwischen den Atomen von Molecülen wirkenden Kräfte* grössere Klarheit bringen, was wir im nächsten Capitel versuchen wollen.

Nun haben aber diese dynamischen Functionen (16) vermöge unserer

Spannkraftsintegrale (3a, b u. 5) offenbar die mechanische Bedeutung, *dass sie die endliche Centrifugalkräfte-Arbeit messen, welche verrichtet wird, indem die Atome eines Molecüls aus einer gewissen (zu dem anfänglichen Massenmittelpuncte und den anfänglichen Hauptträgheitsaxen desselben relativen) Lage und aus einem gewissen (in derselben Weise relativen) Bewegungszustande in eine andere (zu dem derzeitigen Massenmittelpuncte und den derzeitigen Hauptaxen relative) Lage und in einem anderen (ebenso relativen) Bewegungszustand durch die Einwirkung von lediglich äusseren Kräften und zugleich von inneren und äusseren Kräftepaaren übergeführt werden.* Haben nun in dieser *zweiten Lage* des Molecüls dessen Hauptaxen die *früheren Richtungen* im absoluten Raume *wieder eingenommen*: so ist, *wohin auch im Raume das Molecül mit seiner ganzen Masse durch (tangentiale) bewegende Kräfte inzwischen getragen worden sein möge*, die zur periodischen Veränderung seiner inneren Constitution und seines inneren stationären Bewegungszustandes nöthig gewordene *centrifugale Gesammt-Arbeit ausschliesslich bestimmt durch die Lagen*, welche die Atome des Molecüls *in Bezug auf ihren Massenmittelpunct und in Bezug auf die wirkenden Atome anderer*, in der Umgebung befindlicher *Molecüle* einnehmen, dagegen *unabhängig von den Curven*, auf welchen die Atommassenmittelpuncte aus ihrer ersten Lage in ihre zweite übergingen, ebenso *unabhängig von der Natur der gradlinigen Oberflächen*, welche die Hauptaxen sowohl der einzelnen Atome als auch diejenigen des ganzen Molecüls bei diesem Uebergang beschrieben und endlich auch *unabhängig von den Veränderungen*, welchen ihr *Bewegungszustand jeder Art* auf diesen Bahnen erfahren hat.

Demnach besteht eine unleugbare *Analogie* in *der mechanischen Bedeutung* zwischen den *Drehungsmomenten* (16) in unseren Spannkraftsintegralen und der *Potentialfunction* in dem Theorem der Erhaltung der lebendigen Kraft, wie es durch die modernen Betrachtungen mehr der *Physiker*, als der *Geometer* zu dem κατ' ἐξοχὴν so genannten »*Prinzip der Erhaltung der mechanischen Energie*« gestaltet worden ist. Analytisch lässt sich diese Analogie auch dahin definiren, dass, wenn die Potentialfunction, wie gewöhnlich, eine homogene Function der Coordinaten eines Systemes ist, sie sich auch vermöge der Grundeigenschaft homogener Functionen als ein gewisses Vielfaches der *Summe der Producte ihrer einzelnen Variablen in die nach diesen selbst resp. genommenen partiellen Derivirten* darstellen lässt. D. h. man kann, wie bekannt, die Gleichung aufstellen:

$$\Omega = p \sum \left(u \frac{d\Omega}{du} + v \frac{d\Omega}{dv} + w \frac{d\Omega}{dw}\right) \tag{17}$$

worin p die (natürlich negative) Ordnungszahl der Homogeneïtät der Potentialfunction Ω bedeutet und u, v, w als Coordinaten der Massenpuncte des Systemes die einzigen Variablen jener dynamischen Function sind. Sind aber, wie gewöhnlich, die einzelnen Kräfte Ξ, H, Z in den Kräftepaaren (14) die (negativen) Derivirten jener selben Potentialfunction, die in unserem

Falle nach den zum Massenmittelpuncte und den Hauptaxen des Moleculs relativen Coordinaten u, v, w genommen werden müssen, so können jene Drehungsmomente (14) in *Summen* dreier Arten *von Determinanten* verwandelt werden, die sich *aus diesen Coordinaten* u, v, w *und den partiellen Derivirten von* Ω in erschöpfender Combinatorik bilden lassen; man hat dann

$$(18)\quad -\mathcal{A} = \Sigma\left(v\frac{d\Omega}{dw} - w\frac{d\Omega}{dv}\right) \quad -\mathcal{M} = \Sigma\left(w\frac{d\Omega}{du} - u\frac{d\Omega}{dw}\right) \quad -\mathcal{N} = \Sigma\left(u\frac{d\Omega}{dw} - v\frac{d\Omega}{du}\right)$$

So überzeugt man sich durch Erwägung ihrer mechanischen Bedeutung wie ihrer analytischen Zusammensetzung, dass *die Potentialfunction resp. ihr algebraisches Gegentheil, die Potentialenergie* und *die drei Drehungsmomente* (14) *resp. ihre algebraischen Gegentheile* (18) wesensgleich oder homogen sind; aus diesem Grunde will ich den den letzteren — durch Hinzufügung der vollkommen gleichartigen, aber negativ zu nehmenden dynamischen Functionen (15) verallgemeinerten — Ausdrücken

$$(19)\qquad -(\mathcal{A} + \mathfrak{L}) \qquad -(\mathcal{M} + \mathfrak{M}) \qquad -(\mathcal{N} + \mathfrak{N})$$

die Namen: Drehungspotentiale in Bezug auf die Hauptaxen eines chemischen Moleculs geben. Sonst müssten wir im Gegensatz zu der »*actuellen* (*oder wirklichen*) *centrifugalen Energie* eines Moleculs in Bezug auf eine Hauptaxe« die Ausdrücke (19) einzeln als: die *potentielle centrifugale Energie* des Moleculs um eine bestimmte Hauptaxe« bezeichnen.

Doch will ich die Entscheidung über diese durch unsre neuen Theoreme angeregte Bereicherung der Terminologie der Molecularmechanik den Vertretern der modernen Physik und Chemie um so lieber überlassen, als ich den Vorwurf ungern auf mich laden möchte, durch die Häufung neuer Namen die Terminologie der *Chemie-Physik* grade zu einer Zeit etwas verwirrt zu haben, wo beide Wissenschaften in dem Ringen nach einheitlichen Grundanschauungen nicht nur der *Klarheit* ihrer Hauptbegriffe, sondern auch der allgemeinsten, ja ich könnte sagen, der *internationalen Uebereinkunft* über deren Benennung mehr als je benöthigt sind.

Wir bringen unsere Betrachtungen über das Verhalten und die mechanische Bedeutung der verschiedenen partiellen Spannkräfte eines chemischen Moleculs für jetzt dadurch zu einem gewissen Abschluss, dass wir diejenigen besonderen *Umstände* erörtern, *unter welchen sie einzeln verschwinden.*

Eine bestimmte der Spannkräfte (9), z. B. die »centrifugale Energie der Dilatation in Bezug auf die u-Axe« wird $= 0$, entweder sobald die Abstände der Massenmittelpuncte aller Atome von dieser Axe unveränderlich werden, d. h. so lange sich jeder dieser Puncte auf der Mantelfläche eines Kreis-Cylinders bewegt, welcher jene Molecul-Hauptaxe zu seiner einzig unwillkürlichen geometrischen Hauptaxe hat, oder auch, sobald einige der Atommassenmittelpuncte aus gewissen Abständen sich jener Axe mit gewissen Geschwindigkeiten nähern, andere dagegen ihre Abstände von derselben Axe mit solchen Geschwindigkeiten vergrössern, dass für die Gesammtheit der

Atome eines Molecüls die von der Ausdehnung herrührenden positiven und die von der Verdichtung herrührenden negativen Terme in dem Ausdrucke dieser partiellen Spannkraft sich gegenseitig grade zerstören. Dann wird also das Molecül, als Ganzes der Umgebung gegenüber tretend, in Bezug auf diese eine Axe weder verdichtet, noch ausgedehnt erscheinen.

Die Rotations-Spannkräfte (10) werden, weil sie Determinanten sind, dann verschwinden, wenn die Rotationsgeschwindigkeiten und die Rotationsgrössen des Molecüls der (nach einem bekannten Satze der algebraischen Analysis abgeleiteten) Gleichheit genügen:

$$\frac{\mathit{A}\mathrm{h}}{\mathrm{h}} = \frac{\mathit{B}\mathrm{k}}{\mathrm{k}} = \frac{\Gamma \mathrm{l}}{\mathrm{l}} = \frac{\sqrt{\mathit{A}^2\mathrm{h}^2 + \mathit{B}^2\mathrm{k}^2 + \Gamma^2\mathrm{l}^2}}{\sqrt{\mathrm{h}^2 + \mathrm{k}^2 + \mathrm{l}^2}} \tag{20}$$

Aber diese ist für jeden Werth und jede Richtung der resultirenden Rotationsgeschwindigheit θ immer erfüllt, wenn die Hauptträgheitsmomente A, B, Γ zur selben Zeit alle drei denselben Werth haben, wie sich dieser von einem Zeitpunct zum nächsten auch ändern möge.

Dieselbe Bedingung lässt sich geometrisch einkleiden, indem wir uns die »*resultirende Rotationsgrösse* H« des Molecüls d. h.

$$H = \sqrt{A^2\mathrm{h}^2 + B^2\mathrm{k}^2 + \Gamma^2\mathrm{l}^2} \tag{21}$$

durch eine bestimmte Strecke einer Graden dargestellt denken, die, durch den Massenmittelpunct des Molecüls gehend, mit dessen Hauptaxen Winkel macht von den Cosinus:

$$\cos(H,\mathrm{u}) = \frac{A\mathrm{h}}{H} \qquad \cos(H,\mathrm{v}) = \frac{B\mathrm{k}}{H} \qquad \cos(H,\mathrm{w}) = \frac{\Gamma\mathrm{l}}{H}$$

Nennen wir diese Grade die Axe von H, so können wir sagen: *Die Rotations-Spannkräfte werden* $= 0$, *sobald die augenblickliche Drehungsaxe mit der Axe der resultirenden Rotationsgrösse zusammenfällt.* Ist nun die Bedingung $A = B = \Gamma$ erfüllt, so gleicht das Molecül einer homogenen tönenden Kugel, deren Theilchen sich so bewegen, dass die auf einer concentrischen Kugelfläche gelegenen Molecüle sich sämmtlich mit derselben Geschwindigkeit dem Mittelpuncte der Kugel nähern oder von ihm entfernen. Die Spannkräfte (11) der selbeigenen Rotation der Atome lassen sich darstellen als die Summen von Determinanten dritten Grades:

$$\Sigma\begin{vmatrix} \alpha_0, & \alpha_0', & \alpha_0'' \\ h, & k, & l \\ \mathrm{A}h, & \mathrm{B}k, & \mathrm{C}l \end{vmatrix} \qquad \Sigma\begin{vmatrix} \beta_0, & \beta_0', & \beta_0'' \\ h, & k, & l \\ \mathrm{A}h, & \mathrm{B}k, & \mathrm{C}l \end{vmatrix} \qquad \Sigma\begin{vmatrix} \gamma_0, & \gamma_0', & \gamma_0'' \\ h, & k, & l \\ \mathrm{A}h, & \mathrm{B}k, & \mathrm{C}l \end{vmatrix} \tag{22}$$

Man erkennt sofort, dass, wenn die *constanten Hauptträgheitsmomente* A, B, C, jedes Atomes untereinander *gleich* sind, diese drei Spannkräfte sämmtlich $= 0$ werden.

Ferner verschwindet die erste dieser Summen, wenn die Gleichheit besteht:

$$\frac{\mathrm{A}h}{\alpha_0} = \frac{\mathrm{B}k}{\alpha_0'} = \frac{\mathrm{C}l}{\alpha_0''} = \sqrt{\mathrm{A}^2h^2 + \mathrm{B}^2k^2 + \mathrm{C}^2l^2} = \mathrm{E} \tag{23}$$

d. h. *wenn die* (ähnlich construirte) *Axe der resultirenden Rotationsgrösse* E *jedes einzelnen Atomes der u-Axe des Molecüls parallel ist.*

Dieselbe Summe verschwindet aber auch, wenn die Gleichheit gilt:

$$\frac{h}{a_0} = \frac{k}{a_0'} = \frac{l}{a_0''} = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \vartheta \tag{24}$$

d. h. *wenn die Axe der resultirenden Rotationsgeschwindigkeit* ϑ *jedes besonderen Atomes der u-Axe des Molecüls parallel bleibt.*

Die Spannkräfte (12) der intramolecularen Torsion werden sämmtlich $= 0$, wenn in Folge des Bestehens der Gleichheiten

$$\frac{U'}{h} = \frac{V'}{k} = \frac{W'}{l} = \frac{\sqrt{U'^2 + V'^2 + W'^2}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{25}$$

diejenige Transversale des Massenmittelpunctes eines Molecüls, in Bezug auf welche dasselbe die Torsionsgrösse

$$\Upsilon = \sqrt{U'^2 + V'^2 + W'^2} \tag{26}$$

besitzt d. h. *wenn »die Axe der resultirenden Torsionsgrösse« mit seiner augenblicklichen Drehungsaxe zusammenfällt.*

Die Drehungsmomente (13) verschwinden sämmtlich, sobald man hat:

$$\frac{\Xi_a}{u} = \frac{H_a}{v} = \frac{Z_a}{w} = \frac{\sqrt{\Xi_a^2 + H_a^2 + Z_a^2}}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} \tag{27}$$

wobei wir unter Ξ_a, H_a, Z_a nur solche Kräfte zu verstehen haben, welche von den Atomen anderer Molecüle herrühren. *Aber diese Gleichheit fordert, dass die den Massenmittelpunct eines Atomes angreifende resultirende äussere Kraft stets in die Richtung fällt, welche die Verbinduugslinie dieses Punctes mit dem augenblicklichen Molecül-Massenmittelpuncte hat.*

Bezüglich der Drehungsmomente (15) lässt sich, weil wir die Natur der ein einzelnes Atom des Molecüls angreifenden Kräftepaare L, M, N noch nicht erläutert haben, keine bestimmte Eigenschaft derselben von vornherein angeben, welche jene Summen annullirte.

Hoch interessant ist es dagegen, die Bedeutung der Integrationsconstanten in unseren drei Formen der Spannkraftsintegrale zu erwägen. Wir denken uns nämlich, im Falle der stationäre innere Bewegungszustand des Molecüls durch die erste Art (3a) der Spannkraftsintegrale characterisirt ist, die Constanten C, C', C'', welche unveränderliche mechanische Arbeitsgrössen repräsentiren, geometrisch durch gewisse von dem augenblicklichen Massenmittelpuncte des Molecüls ausgehende, jedoch den festen Axen parallele Strecken dargestellt, indem die Einheit der mechanischen Arbeit durch die Längeneinheit repräsentirt sein möge, wir denken uns ferner den Grössenwerth der positiv genommenen Quadratwurzel

$$\mathbf{C} = \sqrt{C^2 + C'^2 + C''^2} \tag{28}$$

dargestellt als eine bestimmte Strecke einer anderen Massenmittelpuncts-

transversale, die mit den festen Axen Winkel machen möge, deren Cosinus durch die Verhältnisse $C : \mathbf{C}$, $C' : \mathbf{C}$, $C'' : \mathbf{C}$ mit Rücksicht auf ihre Vorzeichen (28a) gegeben sind. Dann können wir, indem wir die von dieser Transversale mit den augenblicklichen Hauptaxen des Molecüls gebildeten Winkel unter den Symbolen: $(\mathbf{C},u)$, $(\mathbf{C},v)$, $(\mathbf{C},w)$ verstehen, die rechten Seiten von (3a) so umformen, dass wir schreiben:

$$G_u = \mathbf{C}.\cos(\mathbf{C},u) \qquad G_v = \mathbf{C}.\cos(\mathbf{C},v) \qquad G_w = \mathbf{C}.\cos(\mathbf{C},w) \tag{29}$$

Aus dieser Darstellung geht aber klar hervor, dass die Constante $\mathbf{C}$ (28) das Maximum des Werthes ist, welchen die linkerseits stehende Summe aus der totalen wirklichen und der potentiellen centrifugalen Energie in Bezug auf eine gewisse Axe überhaupt annehmen kann. Dieses Spannkraftsmaximum tritt für eine der augenblicklichen Hauptträgheitsaxen des Molecüls zu der Zeit ein, wo sie in jede Grade hineinfällt; dann aber wird nothwendig die Summe der wirklichen und der potentiellen Spannkräfte für die beiden anderen Hauptträgheitsaxen = 0 werden. Dasselbe gilt dann auch für jede in der Ebene der letzten beiden Axen gelegene Massenmittelpunctstransversale. Wir nennen desshalb jene Grade die Hauptspannkraftsaxe des Molecüls und sagen:

Es gehört zum Wesen eines chemischen Molecüls, nicht nur, das es eine durch seinen Massenmittelpunct gehende Grade giebt, in Bezug auf welche seine centrifugale Energie ein Maximum ist, sondern auch, dass diese Grade, die Hauptspannkraftsaxe des Molecüls, so lange als dieses zusammenhält eine unveränderliche Richtung im absoluten Raume bewahrt, wohin es auch mit seiner ganzen Masse getragen werde und wie auch immer seine periodischen Bewegungen geartet sein mögen; und ferner: Die Lage der inneren Hauptspannkraftsaxe befestigt sich bei der Entstehung des Molecüls. II

Zur Entkräftung eines möglichen Einwurfes, der die Verwirklichung dieser wesentlichen Consequenz unserer Spannkraftsintegrale bei Aggregaten von Molecülen in Zweifel ziehen möchte, bemerken wir für jetzt, dass dieselbe nur für die Zeit des Bestehens eines Molecüles uns selber giltig erscheinen will, wo dasselbe, wenn auch durch äussere Kräfte jederzeit beeinflusst, noch nicht gezwungen ist, die der Willkühr einer Menschenhand unterworfenen Bewegungen sinnlich wahrnehmbarer Körper mitzumachen.

In ihrer neuen Form (29) sagen die Spannkraftsintegrale (3a) aus: III. *dass die centrifugale Energie des Molecüls in Bezug auf jede seiner Hauptaxen erhalten wird, indem man das ihm immanente Spannkraftsmaximum mit dem Cosinus des Winkels multiplicirt, welchen jene Hauptaxe mit der Hauptspannkraftsaxe bildet.*

Die zu der Hauptspannkraftsaxe normale, den Massenmittelpunct des Molecüls enthaltende Ebene nennen wir aus gleichem Grunde die Hauptspannkrafts-Ebene des Molecüls; sie ist in der That *diejenige Ebene, in Bezug auf welche die Projectionen der Centrifugalkräfte aller äussersten*

stofflichen Bestandtheile des Molecüls (und ihre Gegenwirkungen) sich längs ihrer zu derselben parallelen Bahnen zum grössten endlichen Arbeits-Werthe anhäufen.

Dieselben Schlüsse gelten, wenn der stationäre Bewegungszustand des Molecüls durch die zweite Art (3b) der Spannkraftsintegrale characterisirt ist. Wir denken in diesem Falle das Spannkraftsmaximum

(30) $$\mathsf{K} = \sqrt{K^2 + K'^2 + K''^2}$$

als eine bestimmte Strecke auf einer Graden aufgetragen, die durch den Massenmittelpunct des Molecüls geht und mit den festen Axen Winkel (30a) bildet, deren Cosinus durch die Verhältnisse $K : \mathsf{K}$, $K' : \mathsf{K}$, $K'' : \mathsf{K}$ gegeben sind. Dann haben wir, die Neigungswinkel dieser Hauptspannkraftsaxe gegen die Molecül-Hauptaxen durch die üblichen Symbole bezeichnend, für die Spannkräfte der zweiten Modification die Gleichungen:

(31) $$X_u = \mathsf{K} . \cos(\mathsf{K},u) \qquad X_v = \mathsf{K} . \cos(\mathsf{K},v) \qquad X_w = \mathsf{K} . \cos(\mathsf{K},w)$$

Ebenso schreiben wir, wenn die dritte Art (5) der Spannkraftsintegrale gilt, mittelst des in diesem Falle bestehenden Spannkraftsmaximum

(32) $$\mathfrak{C} = \sqrt{\mathfrak{C}^2 + \mathfrak{C}'^2 + \mathfrak{C}''^2}$$

welches auf einer Massenmittelpuncts-Transversalen als der Hauptspannkraftsaxe unter Winkeln von den Cosinus $\mathfrak{C} : \mathfrak{C}$, $\mathfrak{C}' : \mathfrak{C}$, $\mathfrak{C}'' : \mathfrak{C}$ als bestimmte Strecke abzutragen ist, die neuen Integrale in der Form

(33) $$\mathfrak{K}_u = \mathfrak{C} . \cos(\mathfrak{C},u) \qquad \mathfrak{K}_v = \mathfrak{C} . \cos(\mathfrak{C},v) \qquad \mathfrak{K}_w = \mathfrak{C} . \cos(\mathfrak{C},w)$$

Folglich besteht im Allgemeinen ein unterscheidendes Merkmal der drei Modificationen eines Molecüls darin, dass für dieselben die Spannkraftsmaxima verschieden sind. Damit also ein Molecül aus einer Modification in eine andere übergehe, scheint es nöthig zu sein, dass durch übermächtige äussere Einflüsse ihm ein anderes Spannkraftsmaximum und seiner Hauptspannkraftsaxe eine andere Richtung gegeben werde.

Wir können uns um so weniger versagen, schon jetzt auf die Analogie dieses molecular-mechanischen Gesetzes, — dass es für jedes Molecül eine Hauptspannkraftsebene geben müsse, — mit dem »*plan invariable*« von *Laplace* aufmerksam zu machen, als in der That die Voraussicht, dass ein chemisches Molecül, grade weil wir dasselbe jederzeit äusseren Kraftwirkungen der allgemeinsten Art uns ausgesetzt dachten, keine *unveränderliche Ebene* im Sinne von *Laplace* haben könne, uns, die wir die einfache Grösse des *Laplace*'schen Gedankens niemals unterschätzten, zwingen musste, dasjenige Analogon zu »der unveränderlichen Ebene der Momente der Bewegungsgrössen im Weltsysteme« aufzusuchen, welches wir in unserer mechanischen Theorie der Beharrlichkeit chemischer Molecüle an deren Stelle setzen könnten. So kam's, dass wir seit jener Zeit, wo wir für ein Molecül, *wenn nicht ganz besondere Umstände durch die Giltigkeit der Relationen* (27) *eintreten sollten*, die »Flächensätze« als allgemeine

Integralgleichungen der Molecularmechanik verwerfen mussten, den Begriff und das Dasein der Hauptebene der inneren Spannkräfte eines Moleculs erfassten und behaupteten.

Laplace hat's unternommen, die gewaltsamen Revolutionen im Weltsystem aus sprunghaften Veränderungen in der Neigung der unveränderlichen Ebene desselben zu erschliessen. Für jedes Molecül kann man behaupten, dass solche sprunghafte Veränderungen der absoluten Lage seiner »Hauptspannkraftsebene« bei jedem Stosse geschehen müssen; stetige Veränderungen der Lage dieser Ebene erfolgen jedoch bei einem Molecül auf unserer Erde schon desshalb immer, weil es an deren Bewegung im Raume Theil zu nehmen genöthigt ist.

So überzengen wir uns davon, dass das Dasein einer Hauptspannkraftsebene im Molecül nur dann für unsere Erfahrung und unsere Vorstellungen über die innere Zusammensetzung sinnlich wahrnehmbarer Körper Werth gewinnen kann, wenn wir, sobald die Anordnung von vielen Molecülen zu festen oder flüssigen Aggregaten sich vollzieht, die Neigungen ihrer Hauptspannkraftsebenen unter einander in's Auge fassen.

Wichtiger ist es gegenwärtig, zu erwägen, dass die Hauptspannkrafts-Ebene eines Molecüls dasselbe in zwei Scheiben oder in zwei Hemisphären theilt, deren relativer Bewegungszustand von grossem Interesse nicht nur für die *gegenseitige Anordnung der das Molecül zusammensetzenden Atome*, sondern mehr noch für die *Wirkung* sein muss, *welche das Molecül als ein geschlossenes Ganzes nach Aussen ausübt.* Da nämlich die Hauptspannkraftsebene den Massenmittelpunkt des Molecüles stets enthält, müssen zunächst die auf ihrer einen Seite befindlichen, in deren eigenen Massenmittelpunkten concentrirt zu denkenden Atome zur Summe ihrer *statischen Momente* eine Grösse haben, die, wie sie sich auch immer in der Zeit verändern möge, jederzeit *denselben absoluten Werth*, aber *das entgegengesetzte Vorzeichen* besitzt, wie die Summe der *statischen Momente* der auf der anderen Seite jener Hauptebene verweilenden Atome. Ferner geht auch die Hauptspannkrafts-Axe immer durch den Massenmittelpunct des Molecüles und kann in gewissen Zeitpuncten mit einer der augenblicklichen Hauptträgheitsaxen zusammenfallen. Aber die Grundeigenschaft dieser Axen, von der wir oft schon einen zu Reductionen sehr nützlichen Gebrauch machten, besteht bekanntlich darin, dass für sie die Relationen

$$\Sigma mvw = 0 \qquad \Sigma mwu = 0 \qquad \Sigma muv = 0 \tag{34}$$

stets erfüllt sind. Wenn man jedoch — z. B. in der ersten dieser Gleichungen — die intramolecularen Coordinaten u, v, w durch Polarcoordinaten

$$v = \rho_u \cos \omega_u \qquad w = \rho_u \sin \omega_u \tag{35}$$

ersetzt, so muss für die u-Axe des Molecüls zu jeder Zeit

$$\Sigma m\rho_u^2 \cos \omega_u \sin \omega_u = \frac{1}{2} \Sigma m\rho_u^2 \sin 2\omega_u = 0 \tag{36}$$

sein. Es müssen also in der auf das ganze Molecül erstreckten Summe

$$\Sigma m \rho_u^2 \sin 2\omega_u$$

immer Terme existiren, in denen die auf gewisse Atome gehenden Factoren $\sin 2\omega_u$ negative Werthe haben. Betrachten wir jedoch, um die Vorstellung zu erleichtern, das Molecül als eine flache cylindrische Scheibe oder vielmehr, weil es durch seine Hauptspannkraftsebene immer in zwei Theile zerlegt wird, als eine Doppelscheibe, eine Annahme, die unter später zu erörternden Umständen sich in der That verwirklicht! Dann aber dürfen wir auch annehmen, dass die u-Axe, d. h. die Axe des ersten und grössten Hauptträgheitsmomentes A durch die Axe der cylindrischen Doppelscheibe dargestellt wird, und dürfen ferner behaupten, dass geringe Veränderungen der Neigung der vw-Ebene des Molecüls gegen dessen Hauptspannkraftsebene zwar möglich, aber unwesentlich für die Betrachtung sind. Da nun die Gleichung (36) immer erfüllt sein kann und muss, so dass auch

$$\Sigma m \rho_u d\rho_u \sin 2\omega_u + \Sigma m \rho_u^2 \cos 2\omega_u d\omega_u = 0 \tag{37}$$

st, so stehen die Veränderungen der Abstände ρ_u der Atommassenmittelpuncte von der u-Axe des Molecüls und die Veränderungen der Torsionswinkel ω_u, welche diese einzelnen beweglichen Abstände ρ_u mit zwei durch die Configuration aller Atome bestimmten Hauptträgheitsaxen machen, in einem solchen Zusammenhange unter einander, dass die beiden Scheiben, in welche das Molecül sich zerlegt, stets in entgegengesetztem Sinne um die u-Axe, welche wir in diesem Falle auch als die Hauptspannkrafts-Axe betrachten dürfen, tordirt werden müssen. Man kann sogar ganz allgemein behaupten, dass es, wenn die drei Gleichungen (34) gelten, für jeden Zeitpunct und für jede Massenmittelpunktstransversale eine gewisse Anzahl von Atomen innerhalb des Molecüls gehen müsse, die in dem grade entgegengesetzten Sinne, wie die übrigen, *tordirt* werden. Denn es muss für jeden zunächst sich vergrössernden Factor $\sin 2\omega$, auf welche der drei Hauptträgheitsaxen er sich dann auch beziehen möge, immer einen anderen sich verkleinernden geben, so zwar, dass deren Producte in die entsprechenden Grössen $m\rho^2$ sich gegenseitig zertören. Indem wir jetzt die obige besondere Vorstellung von dem *Molecül* als einer *Doppelscheibe* zu Grunde legen, können wir sagen:

IV *Wenn ein chemisches Molecül sich in Folge seiner Rotation zu einer (cylindrischen) Doppelscheibe verflacht, die durch seine Hauptspannkraftsebene in zwei ebenfalls scheibenförmige Bestandtheile getrennt wird, so müssen die Atome der einen Scheibe immer in positiver, diejenigen der anderen in negativer Torsion begriffen sein; oder, wenn auf der einen Seite der Hauptspannkraftsebene die Torsion der Atome augenblicklich rechtsum in Bezug auf die Hauptspannkraftsaxe erfolgen, müssen sie*

auf der anderen Seite jener Ebene zur selben Zeit linksum in Bezug auf denselben Richtungssinn jener Axe erfolgen. Die intramolecularen Torsionen der beiden Molecül-Hauptbestandtheile erfolgen also in Bezug auf den jederseits nach aussen gerichteten Theil der Hauptspannkraftsaxe in gleichem Sinne, dagegen, wenn man sie absolut im Raume betrachtet, in entgegengesetztem Sinne.

Es muss jedoch, wenn auf solche Weise die beiden Halbscheiben des Molecüls von einem Zeitpunkt zum nächsten immer stärker gegeneinander *verdreht* oder *tordirt* werden, ein Zeitpunct eintreten, wo, *wenn die beiden Molecülbestandtheile nicht von einander förmlich losgeschraubt werden sollen*, die intramoleculare Torsion ein Maximum erreichen muss; ist dies geschehen, so wird von diesem Zeitpunkt an jede der beiden Scheiben, nachdem sie einen Augenblick gegen die andere in relativer Ruhe blieb, in dem *entgegengesetzten* Sinne, wie sie unmittelbar vorher that, sich gegen die andere, die ihr nun entgegenkommt, so lange zurückwinden, bis zu einer gewissen Zeit die gegenseitige Verdrehung der beiden Scheiben vollständig aufgehört hat, aber sofort in der Weise von neuem beginnt, dass beide Scheiben im Besitze ihrer tangentialen und centrifugalen Energie ihre Torsion so lange zu verstärken fortfahren, bis diese wiederum ein dem früheren entgegengesetztes Maximum erreicht hat; u. s. f. in periodischer Wiederkehr.

Den eben beschriebenen intramolecularen Bewegungsvorgang dürfen wir als eine halbe Torsions-Schwingung betrachten und zugleich die *Zeitstrecke, welche von einem ersten Maximalwerth der relativen Torsion beider Halbscheiben bis zum dritten Maximalwerthe, der wieder in demselben Sinne wie der erste eingetreten ist, verfliesst*, die Torsions-Dauer nennen.

Ebenso reden wir von Rotations-Schwingungen und von einer Rotations-Dauer des Molecüls, wenn dessen für alle Atome gleichmässige Rotationsgeschwindigkeit um seine augenblickliche Rotationsaxe oder auch um seine Hauptspannkraftsaxe nicht immer endliche Werthe und denselben Sinn behält, sondern von positiven Werthen durch Null hindurch zu negativen übergeht. Dann ist unter der Rotations-Dauer des Molecüls diejenige Zeitstrecke zu verstehen, welche zwischen je zwei nächsten Zeitpuncten verfliesst, in denen die Rotation des Molecüls unter genau denselben unmittelbar vergangenen und unmittelbar zukünftigen Umständen ein Maximum erreicht hat.

Wir halten es für äusserst wahrscheinlich, dass, wenn die immerwährende periodische Torsion des Molecüls seine etwaige periodische Rotation begleitet, dann doch die Torsions-Dauer gegen die Rotations-Dauer nur kleine Werthe besitzt, wobei wir jedoch den Gedanken nicht unterdrücken können, dass Veränderungen des Verhältnisses beider

Schwingungs-Dauern, wenn möglich, äusserst bedeutungsvoll sein müssen.

Wir halten es für ebenso wahrscheinlich, dass in jener soeben beschriebenen periodischen Torsion des Molecüls, die seine (entweder stets in demselben Sinne oder auch in wechselndem Sinne erfolgende) Rotation begleitet, die mechanische Ursache der Polarität gelegen ist, die jedes chemische Molecül nicht nur in sich birgt, sondern auch nach aussen zur Geltung bringt. Denn es ist klar, nicht nur, dass die beiden durch die Hauptspannkraftsebene getrennten Hauptbestandtheile des Molecüls, weil sie stets in entgegengesetzten Torsionszuständen begriffen sind, sich in der Weise neutralisiren, dass der eine die auf eine bestimmte Stelle der Umgebung fortgepflanzten Wirkungen des andern dort grade aufhebt, sondern auch, dass sie beide, weil der Torsionszustand des einen denjenigen des anderen nothwendiger Weise fordert, zu einem nur um so fester geschlossenen Ganzen verbunden bleiben müssen, so lange nicht der *Unterschied der beiden Kräftepaare, die den einen und den anderen Bestandtheil in entgegengesetztem Sinne zu tordiren streben*, eine solche Grösse erreicht, um beiden eine so grosse relative Torsions-Beschleunigung zu verleihen, dass sie im Uebermaasse ihrer gegenseitigen Verdrehung von einander losgelöst werden. Wir erfassen damit die Vorstellung von zwei stets zusammen auftretenden, aber entgegengesetzten Torsionszuständen der beiden Hauptbestandtheile eines jeden chemischen Molecüls, die immer in beiderseits gleicher, wenn auch veränderlicher Stärke vorhanden sind.

Es ist, wie wir gestehen müssen, der *Grundgedanke der Ampère'schen Theorie des Magnetismus und der Electricität*, der sich in diese Vorstellungsreihe unabweislich eindrängt.

Der grosse Denker schuf die Hypothese, *dass der Magnetismus der paramagnetischen Körper auf dem Dasein electrischer Elementarströme beruhe, welche die kleinsten, in Wirklichkeit selbständigen Theilchen derselben umkreisen und, weil sie durch diese keinen Leitungswiderstand erfahren, ununterbrochen in gleicher Stärke fortdauern.*

Wir haben eingesehen, dass jedes Molecül, das wir getreu im Sinne der heutigen Chemie begrifflich bestimmten und als »daseinsfähig unter gewissen Bedingungen« erkannten, fortwährend Torsionsschwingungen vollführt, die sowohl seine mit bestimmten Eigenschaften ausgestatteten Atome, als auch seine an sich unterschiedslosen Aethermonaden ergreifen; wir sehen auch ein, dass diese (wenn auch nicht vollkommen, so doch nahezu kreisförmigen) Schwingungen in jedem Molecüle immerfort beharren müssen, weil die beiden Halbscheiben des Molecüls, wenn auch einmal ihre relative Torsion $= 0$ geworden ist, doch in diesem Ausgleichszustand desshalb nicht beharren können, weil sie in dem periodisch zur Geltung kommenden Streben nach dem Ausgleich ihrer gegenseitigen Verdrehung eine gewisse Bewegungsenergie erlangen und, da diese nur durch Verbrauch zu ent-

gegengesetzter Arbeit für eine gewisse Zeit beseitigt werden kann, sich dann von Neuem im entgegengesetzten Sinne tordiren müssen.

Dürfen wir den Vergleich mit einem Dinge der practischen Mechanik wagen, so bekennen wir, dass wir uns die immerwährenden Torsionen eines Moleculs nach der Art der Bewegung der »Unruhe in einer Uhr« vorstellen zu müssen glaubten, welche, immerfort durch die Federkraft der sich abwechselnd auf- und zuwindenden Spiralfeder getrieben, ohne Unterlass ihre wechselnden Drehungen vollzieht.

Wir müssen uns jedoch versagen, jetzt bei diesem Gegenstande länger zu verweilen, weil er im innigsten Zusammenhange mit geometrischen Vorstellungen über die Zusammensetzung der Atome zu Molecülen, über die Anordnung von Molecülen zu festen oder flüssigen Aggregaten und über die Fortpflanzung von intramolecularen Schwingungen der Atome steht und wir diese Fragen in strenger Befolgung des Planes dieser Schrift erst später zu erörtern uns vorgenommen haben.

Näher liegt es uns für jetzt, dem Zusammenhange nachzuforschen, in welchem die drei Spannkraftsintegrale derselben Art stehen mögen, von denen sich jedes auf eine der drei Hauptträgheitsaxen des Molecüls bezieht.

Es möchte wohl jedem Mathematiker, wenn er erst einmal das Dasein dieser neuen Integrale kennt, der einfache Gedanke kommen, dass zwischen den drei Spannkraftstheoremen ein ähnlicher Zusammenhang bestehen könnte, wie ihn das berühmte Theorem von *Lagrange-Poisson*, welches unter dem Namen des letzteren allein den Geometern wohl vertraut ist, ganz im Besonderen für die sogenannten »Flächensätze« ausspricht. Der *Poisson*'sche Satz dient bekanntlich im Allgemeinen dazu, um aus zweien gegebenen Integralen der dynamischen Differentialgleichungen ein drittes Integral herzuleiten.

Wie man weiss, hat *Poisson* in seiner berühmten Abhandlung: *Sur la variation des constantes arbitraires dans les questions de mécanique* (Journal de l'école polyt. cah. XV. 1809) in der Anwendung seines »Störungstheoremes« auf die »elliptische Bewegung eines Planeten« und auf die »Rotation eines festen Körpers um einen seiner Punkte« den dritten Flächensatz aus den beiden anderen als giltig angenommenen hergeleitet, ohne jedoch in diesem Resultate mehr, als eine glückliche Fügung der Rechnung zu sehen, und erst *Jacobi* (*Neues Theorem der analytischen Mechanik*; Crelle's Journ. Bd. XXX; 1846) ist's gewesen, der jenes schon von *Laplace* und *Lagrange* in der Theorie der planetarischen Störungen nur als Hülfssatz gebrauchte Theorem in seinem wahren Werth als Fundamentalsatz der analytischen Mechanik erkannt hat. Wir wollen zur grösseren Klarheit des Verständnisses den gewöhnlich so ausgesprochenen Satz: *dass man, wenn das Theorem der Erhaltung der lebendigen Kraft gilt, aus zwei Integralen der Bewegungsgleichungen im Allgemeinen durch blosse Differentiation ein drittes Integral u. s. w. ableiten kann*, um so eher durch eine

kurze Rechnung für unseren Fall erläutern, als dieselbe, verschieden von den Rechnungen *Poisson*'s und *Jacobi*'s, sich der analytischen Behandlung unseres Molecularproblemes anlehnt.

Wir haben im § 14 in den Gl. (36) die »Flächensätze« in derjenigen Gestalt entwickelt, in welcher sie für die inneren Bewegungen eines Atomen-Systemes gelten würden, wenn dasselbe entweder gar keinen äusseren Kräften oder doch nur solchen ausgesetzt wäre, welche die bei Gl. (27) ausgesprochene Eigenschaft besitzen. In der erwähnten Form beziehen sich die Flächensätze schon auf die Hauptträgheitsaxen des Atomensystemes; vor der Reduction auf diese Axen hat jedoch die linke Seite des ersten jener Integrale den allgemeineren Werth

$$E = \alpha(Ah + U' - kW - lV) + \beta(Bk + V' - lU - hW) + \gamma(\Gamma l + W' - hV - kU) \tag{38}$$

worin wir nun verstehen: unter α, β, γ die Cosinus der Neigungswinkel der inneren beweglichen Axen des Atomensystemes gegen die feste x-Axe; unter A, B, Γ die auf jene Axen bezogenen Trägheitsmomente wie in § 21; 23a; unter U', V', W' die »Torsionsgrössen« (§ 14; 38) in Bezug auf dieselben noch beliebigen Axen und endlich unter U, V, W die Grössen (§ 21; 18), die erst bei dem Bezuge aller Grössen auf die Hauptaxen einzig verschwinden. Zwei andere Ausdrücke E' resp. E'' unterscheiden sich von dem angegebenen (38) nur durch die Cosinus α', β', γ' resp. $\alpha'', \beta'', \gamma''$ als Coefficienten derselben Parenthesen.

Dies vorausgesetzt, sind die drei Flächensätze enthalten in den drei Gleichungen

$$E' = B \qquad E' = B' \qquad E'' = B'' \tag{39}$$

wenn B, B', B'' Integrationsconstanten sind. Bezeichnen wir aber für den Augenblick durch ξ, η, ζ die allein in den Grössen U', V', W' auftretenden nach der Zeit genommenen Differentialquotienten der Coordinaten u, v, w der Atommassenmittelpuncte und bilden aus den Derivirten von E, E', E'' die Functionaldeterminanten

$$D_u = \frac{dE'}{d\xi}\frac{dE}{du} - \frac{dE}{d\xi}\frac{dE'}{du} \qquad D_v = \frac{dE'}{d\eta}\frac{dE}{dv} - \frac{dE}{d\eta}\frac{dE'}{dv} \qquad D_w = \frac{dE'}{d\zeta}\frac{dE}{dw} - \frac{dE}{d\zeta}\frac{dE'}{dw} \tag{40}$$

von denen sich jede auf ein bestimmtes Atom des Systems bezieht, so wird durch jenes Fundamentaltheorem der Dynamik gefordert, d a s s d i e G l e i c h u n g

$$\sum\left(\frac{1}{m}D_u + \frac{1}{m}D_v + \frac{1}{m}D_w\right) = B'' \tag{41}$$

d e n d r i t t e n F l ä c h e n s a t z (39) r e p r ä s e n t i r e, wenn die Summe über das ganze Atomensystem erstreckt wird. Nun findet man leicht aus (38) und den beigefügten Nachweisen, dass man hat:

$$\frac{dE}{d\xi} = m(\beta w - \gamma v) \tag{42}$$

$$\frac{1}{m}\frac{dE}{du} = -\alpha(kv + lw) + \beta(2ku - hv - \zeta) + \gamma(2lu - hw + \eta)$$

Adoptiren wir jedoch wie früher (§ 11; 16, 17) die Abkürzungen

$$u' = \frac{du}{dt} + kw - lv \qquad v' = \frac{dv}{dt} + lu - hw \qquad w' = \frac{dw}{dt} + hv - ku$$

so wird einfacher

$$\frac{1}{m}\frac{dE}{du} = -\alpha(kv + lw) + \beta(ku - w') + \gamma(lu + v') \tag{43}$$

Die Werthe (42) u. (43) genügen, um durch Permutation der Grössen α, β, γ; etc. und u, v, w die sämmtlichen in Betracht kommenden Derivirten anzugeben. Mit ihrer Hilfe findet man zunächst

$$\begin{aligned}\frac{1}{m}D_u = \; & mw\left\{-(\alpha\beta' - \alpha'\beta)(kv+lw) + (\beta\beta' - \beta'\beta)(ku - w') - (\beta\gamma' - \beta'\gamma)(lu+v')\right\}\\ & + mv\left\{-(\gamma\alpha' - \gamma'\alpha)(kv+lw) - (\beta\gamma' - \beta'\gamma)(ku - w') + (\gamma\gamma' - \gamma'\gamma)(lu+v')\right\}\end{aligned}$$

und dann vermöge bekannter Reductionsformeln:

$$\frac{1}{m}D_u = m\left\{w\left\{-\alpha''(lu+v') - \gamma''(kv+lw)\right\} + v\left\{\beta''(kv+lw) - \alpha''(ku-w')\right\}\right\}$$

Bilden wir nun zur Ergänzung hierzu die analogen Werthe der beiden anderen Functionaldeterminanten (40) in Gedanken und addiren alle drei so erhaltenen Gleichungen, so haben wir:

$$\left\{\begin{array}{l}\dfrac{D_u}{m}\\ +\dfrac{D_v}{m}\\ +\dfrac{D_w}{m}\end{array}\right\} = m\left\{\begin{array}{l}\alpha''\{\;u(hu+kv) - u(lw+hu) - v(ku-w') - w(lu+v')\}\\ +\beta''\{-u(hv+w') + v(kv+lw) - v(hu+kv) - w(lv-u')\}\\ +\gamma''\{-u(hw-v') - v(kw+u') + w(lw+hu) - w(kv+lw)\}\end{array}\right\}$$

Aber hierin zerstören sich sehr viele Glieder und man behält als Resultat

$$\begin{aligned}&\frac{1}{m}D_u + \frac{1}{m}D_v + \frac{1}{m}D_w\\ &= \alpha''(vw' - wv' - 2lwu) + \beta''(wu' - uw' - 2huv) + \gamma''(uv' - vu' - 2kvw)\end{aligned} \tag{44}$$

Nun ersieht man aus dem einem Werthe

$$vw' - wv' = v\frac{dw}{dt} - w\frac{dv}{dt} + h(v^2 + w^2) - u(kv + lw)$$

dass, wenn man die für die einzelnen Atome des Systemes bestehenden Gleichungen (44) sämmtlich addirt und dann unsere bekannten Bezeichnungen einführt, das Resultat

$$(45)\qquad \sum\left(\frac{D_u}{m}+\frac{D_v}{m}+\frac{D_w}{m}\right)=\alpha''(\mathit{A}h+U')+\beta''(\mathit{B}k+V')+\gamma''(\Gamma l+W')$$

der Constante B″ gleichgesetzt, den dritten Flächensatz nur dann repräsentirt, wenn es auf die Hauptträgheitsaxen des Atomensystemes bezogen wird, für welche die Gleichungen (22) immer gelten; dass dagegen diese Herleitung des dritten Flächensatzes aus den beiden ersten die Giltigkeit des »Satzes von der lebendigen Kraft« durchaus nicht als nothwendige Voraussetzung beansprucht.

Man könnte sich nun fragen, ob nicht die Erfüllung der Spannkraftsintegrale für zwei Molecül-Hauptaxen die Giltigkeit des analogen Theoremes für die dritte Axe bedinge, d. h. ob nicht die Herleitung des dritten Spannkraftsintegrales aus den beiden anderen nach demselben *Poisson*'schen Theoreme möglich sei. Betrachten wir desshalb die in § 25; 91 gegebenen, auf die festen Axen bezüglichen Aggregate

$$G=\alpha G_u+\beta G_v+\gamma G_w \quad G'=\alpha' G_u+\beta' G_v+\gamma' G_w \quad G''=\alpha'' G_u+\beta'' G_v+\gamma'' G_w$$

die, mit den Constanten C, C′, C″ verglichen, die Erhaltung der Spannkräfte in Bezug auf feste Ebenen definiren, und betrachten wir die partiellen Derivirten

$$\text{a)}\ \frac{dG}{du},\ \frac{dG}{dv},\ \frac{dG}{dw};\qquad \text{b)}\ \frac{dG}{d\xi},\ \frac{dG}{d\eta},\ \frac{dG}{d\zeta}.$$

so sehen wir sofort ein, dass wegen (§ 25; 96a) die erste Gruppe (a) dieser Derivirten die Producte je zweier ersten nach der Zeit genommenen Differentialquotienten, die zweite Gruppe (b) dieselben Differentialquotienten nur linear enthalten muss; desshalb würden die zu (40) analogen, mit den partiellen Derivirten (a, b) gebildeten Functionaldeterminanten die Producte je dreier jener selben Differentialquotienten enthalten müssen. *Und damit ist jede Möglichkeit vernichtet, durch blosse Differentiation und algebraische Combination aus zweien der Integralausdrücke* (G, G′) *der dritten* G″ *formal zu entwickeln.*

§ 28. Wir wenden uns nun zur Erläuterung der Differentialtheoreme, welche die Erhaltung eines chemischen Molecüls bedingen.

Wir haben die Nothwendigkeit bewiesen, *gewisse Bedingungsgleichungen des Zustandekommens und Bestehens eines Molecüles mit den auf dem d'Alembert'schen Prinzip bestehenden Bewegungsgleichungen zur vollständigen Definition aller Bestimmungsstücke der Bewegung der Atome zu vereinigen.* Indem wir also die Entstehung und die Fortdauer eines chemischen Molecüls nicht anders, wie als ein Postulat seiner

Umgebung betrachten zu müssen glaubten, machten wir die Giltigkeit der Spannkraftsintegrale nnd damit die Beharrlichkeit des Molecular-Zusammenhanges abhängig von der Erfüllung eigenartiger Differentialgleichungen zweiter Ordnung, welche die zum *Entstehen* und *Beharren* eines in sich geschlossenen Moleculs erforderlichen inneren Zustandsänderungen eines blossen Atomensystemes gesetzlich definiren und, weil sie den auf *das d'Alembert'sche Princip* gegründeten Definitionsgleichungen *jeder beliebigen Bewegunsart* ergänzend zur Seite treten, als analytischer Ausdruck eines neuen der Molecularmechanik eigenthümlichen Princips betrachtet werden müssen, welches *Princip* ausschlieslich gilt *für stationäre Bewegungsarten.* Um dies Princip zu formuliren, weisen uns die drei Arten der Spannungsgleichungen (4 a, b, c) zurück auf die Ausdrücke (§ 25; 103a, b u. 113). Setzen wir in dieselben das ihnen gemeinschaftliche Aggregat (§ 25; 102) ein, so lässt sich, indem wir die Grösse (§ 21; 17a) herbeiziehen, ein neuer gemeinsamer Ausdruck absoudern, nämlich:

$$(46)\quad \mathfrak{B}_u = \Sigma\left(v\frac{dZ}{dt} - w\frac{dH}{dt}\right) + \Sigma\left(a_0\frac{dL}{dt} + a_0'\frac{dM}{dt} + a_0''\frac{dN}{dt}\right) + \Sigma m\left(\frac{dv}{dt}\frac{d^2w}{dt^2} - \frac{dw}{dt}\frac{d^2v}{dt^2}\right)$$
$$- \Sigma\left\{a_0\left(\frac{dk}{dt}Cl - \frac{dl}{dt}Bk\right) + a_0'\left(\frac{dl}{dt}Ah - \frac{dh}{dt}Cl\right) + a_0''\left(\frac{dh}{dt}Bk - \frac{dk}{dt}Ah\right)\right\}$$

und wir haben dann:

$$(47a)\quad P_u = \mathfrak{B}_u + \frac{1}{2}(A_1'' - A_2'').h + 2W_{22}''.k + 2V_{11}''.l + \frac{3}{2}h.E - \frac{1}{2}\theta^2.U'$$
$$- \left\{\frac{dk}{dt}\left(\Gamma l + \frac{1}{2}W'\right) - \frac{dl}{dt}\left(Bk + \frac{1}{2}V'\right)\right\}$$

$$(47b)\quad \Pi_u = \mathfrak{B}_u + \frac{1}{2}(A_1'' - A_2'').h - 2W_{12}''.k - 2V_{12}''.l + \frac{1}{2}h.E + \frac{1}{2}\theta^2.U'$$
$$- \left\{\frac{dk}{dt}\left(\Gamma l + \frac{3}{2}W'\right) - \frac{dl}{dt}\left(Bk + \frac{3}{2}V'\right)\right\}$$

$$(47c)\quad \Omega_u = \mathfrak{B}_u + \frac{1}{2}(A_1'' - A_2'').h + (W_{22}'' - W_{12}'').k + (V_{11}'' - V_{12}'').l + h.E$$
$$- \left\{\frac{dk}{dt}(\Gamma l + W') - \frac{dl}{dt}(Bk + V')\right\}$$

Wie sich diese Ausdrücke auf die u-Axe des Moleculs beziehen, gehen drei andere auf die v-Axe und noch drei andere auf die w-Axe desselben; sämmtlich bedeuten sie aber: elementare Arbeitsgrössen, dividirt durch das Zeitelement. Aus diesem Grunde äudern wir die Darstellung und betrachten die in einem Zeitelement dt verrichteten Arbeitsgrössen

$$(48)\quad P_u dt\ ,\ P_v dt\ ,\ P_w dt\quad ;\quad \Pi_u dt\ ,\ \Pi_v dt\ ,\ \Pi_w dt\quad ;\quad \Omega_u dt\ ,\ \Omega_v dt\ ,\ \Omega_w dt$$

jedoch unter den neuen entsprechenden Benennungen

(49) $\quad dP_u\,,\ dP_v\,,\ dP_w \quad ; \quad d\Pi_u\,,\ d\Pi_v\,,\ d\Pi_w \quad ; \quad d\mathfrak{Q}_u\,,\ d\mathfrak{Q}_v\,,\ d\mathfrak{Q}_w\,.$

Bei dieser Umgestaltung der Ausdrücke (47) ersetzen wir — wie schon früher (S. 46) — die Producte hdt, kdt, ldt durch die »Differentiale du, dv, dw, der Rotationswinkel des Molecüls um seine Hauptaxen« und verfahren ähnlich mit den in das Zeitelement multiplicirten intramolecularen Geschwindigkeiten der Atommassenmittelpuncte resp. Drehungsbeschleunigungen der Atome und des ganzen Molecüls, (welche man in den Aggregaten (47) und den ihnen zugehörigen Ausdrücken findet) indem wir das Zeitelement ganz einfach unterdrücken. Es dient jedoch zur Uebersichtlichkeit und ist nicht ohne sachliche Bedeutung, wenn wir jedes der neun Aggregate (47) in fünf Theile zerlegen. Wir setzen nämlich für alle drei Arten der Spannungsgleichungen *gemeinschaftlich*:

$$
(50)\qquad
\begin{aligned}
dS_u &= \Sigma(v dZ - w d\Pi) + \Sigma(\alpha_0 dL + \alpha_0' dM + \alpha_0'' dN)\\
dS_v &= \Sigma(w d\Xi - u dZ) + \Sigma(\beta_0 dL + \beta_0' dM + \beta_0'' dN)\\
dS_w &= \Sigma(u d\Pi - v d\Xi) + \Sigma(\gamma_0 dL + \gamma_0' dM + \gamma_0'' dN)
\end{aligned}
$$

und mittelst der Ausdrücke

(51) $d\lambda = dk.Cl - dl.Bk \qquad d\mu = dl.Ah - dh.Cl \qquad d\nu = dh.Bk - dk.Ah$

gleichfalls für drei Arten der Spannungsgleichungen *gemeinschaftlich*:

$$
(52)\qquad
\begin{aligned}
d\mathfrak{P}_u &= \Sigma m\left(dv.\frac{d^2w}{dt^2} - dw.\frac{d^2v}{dt^2}\right) + \Sigma(\alpha_0 d\lambda + \alpha_0' d\mu + \alpha_0'' d\nu)\\
d\mathfrak{P}_v &= \Sigma m\left(dw.\frac{d^2u}{dt^2} - du.\frac{d^2w}{dt^2}\right) + \Sigma(\beta_0 d\lambda + \beta_0' d\mu + \beta_0'' d\nu)\\
d\mathfrak{P}_w &= \Sigma m\left(du.\frac{d^2v}{dt^2} - dv.\frac{d^2u}{dt^2}\right) + \Sigma(\gamma_0 d\lambda + \gamma_0' d\mu + \gamma_0'' d\nu)
\end{aligned}
$$

Nun aber treten die Unterschiede der verschiedenen Gruppen von Spannungsgleichungen klar und scharf hervor, indem wir als elementare centrifugale Arbeitsgrössen hinstellen:

für die Spannungsgleichungen *erster* Art:

$$
(53a\qquad
\begin{aligned}
dP_u^{(1)} &= \tfrac{1}{2}(A_1'' - A_2'').du &&+ 2W_{22}''.dv &&+ 2V_{11}''.dw\\
dP_v^{(2)} &= \qquad 2W_{11}''.du &&+ \tfrac{1}{2}(B_1'' - B_2'').dv &&+ 2U_{22}''.dw\\
dP_w^{(2)} &= \qquad 2V_{22}''.du &&+ 2U_{11}''.dv &&+ \tfrac{1}{2}(\Gamma_1'' - \Gamma_2'').dw
\end{aligned}
$$

dann für die Spannungsgleichungen *zweiter* Art:

$$
(53b)\qquad
\begin{aligned}
d\Pi_u^{(1)} &= \tfrac{1}{2}(A_1'' - A_2'').du &&- 2W_{12}''.dv &&- 2V_{12}''.dw\\
d\Pi_v^{(1)} &= \quad -2W_{12}''.du &&+ \tfrac{1}{2}(B_1'' - B_2'').dv &&- 2U_{12}''.dw\\
d\Pi_w^{(1)} &= \quad -2V_{12}''.du &&- 2U_{12}''.dv &&+ \tfrac{1}{2}(\Gamma_1'' - \Gamma_2'').dw
\end{aligned}
$$

endlich für die Spannungsgleichungen *dritter* Art:

$$
\begin{aligned}
d\mathfrak{C}_u^{(1)} &= \tfrac{1}{2}(A_1'' - A_2'')\,du && + (W_{22}'' - W_{12}'')\,dv && + (V_{11}'' - V_{12}'')\,dw \\
d\mathfrak{C}_v^{(1)} &= (W_{11}'' - W_{12}'')\,du && + \tfrac{1}{2}(B_1'' - B_2'')\,dv && + (U_{22}'' - U_{12}'')\,dw \\
d\mathfrak{C}_w^{(1)} &= (V_{22}'' - V_{12}'')\,du && + (U_{11}'' - U_{12}'')\,dv && + \tfrac{1}{2}(\Gamma_1'' - \Gamma_2'')\,dw
\end{aligned}
\tag{53c}
$$

Indem wir ferner in den Aggregaten (47) diejenigen Terme umgestalten, welche die »Producte von je zweien der molecularen Rotationsgeschwindigkeiten« enthalten, gewinnen wir durch einfache Verwandlungen folgende centrifugale Arbeitselemente:
für die Spannungsgleichungen *erster* Art:

$$
\begin{aligned}
dP_u^{(2)} &= \left(E + \tfrac{1}{2}(kV' + lW')\right).du && - \tfrac{1}{2}kU'.dv && - \tfrac{1}{2}lU'.dw \\
dP_v^{(2)} &= -\tfrac{1}{2}hV'.du && + \left(E + \tfrac{1}{2}(lW' + hU')\right).dv && - \tfrac{1}{2}lV'.dw \\
dP_w^{(2)} &= -\tfrac{1}{2}hW'.du && - \tfrac{1}{2}kW'.dv && + \left(E + \tfrac{1}{2}(hU' + kV')\right).dw
\end{aligned}
\tag{54a}
$$

dann für die Spannungsgleichungen *zweiter* Art:

$$
\begin{aligned}
d\Pi_u^{(2)} &= \left(E - \tfrac{1}{2}(kV' + lW')\right).du && + \tfrac{1}{2}kU'.dv && + \tfrac{1}{2}lU'.dw \\
d\Pi_v^{(2)} &= +\tfrac{1}{2}hV'.du && + \left(E - \tfrac{1}{2}(lW' + hU')\right).dv && + \tfrac{1}{2}lV'.dw \\
d\Pi_w^{(2)} &= +\tfrac{1}{2}hW'.du && + \tfrac{1}{2}kW'.dv && + \left(E - \tfrac{1}{2}(hU' + kV')\right).dw
\end{aligned}
\tag{54b}
$$

endlich für die Spannungsgleichungen *dritter* Art:

$$
\begin{aligned}
d\mathfrak{C}_u^{(2)} &= E.du \\
d\mathfrak{C}_v^{(2)} &= E.dv \quad \text{wo } E = hU' + kV' + lW' \\
d\mathfrak{C}_w^{(2)} &= E.dw
\end{aligned}
\tag{54c}
$$

Indem wir endlich in den Aggregaten (47) diejenigen Terme, welche die »molecularen Rotationsbeschleunigungen« enthalten, besonders fassen, bekommen wir folgende elementare Centrifugalkräfte-Arbeiten:
für die Spannungsgleichungen *erster* Art:

$$
\begin{aligned}
dP_u^{(3)} &= && -(\Gamma l + \tfrac{1}{2}W').dk && + (Bk + \tfrac{1}{2}V').dl \\
dP_v^{(3)} &= (\Gamma l + \tfrac{1}{2}W').dh && && - (Ah + \tfrac{1}{2}U').dl \\
dP_w^{(3)} &= -(Bk + \tfrac{1}{2}V').dh && + (Ah + \tfrac{1}{2}U').dk &&
\end{aligned}
\tag{55a}
$$

dann für die Spannungsgleichungen *zweiter* Art:

$$
(55b) \quad
\begin{aligned}
d\Pi_u^{(2)} &= && -(\Gamma l + \tfrac{3}{2}W').dk && + (Bk + \tfrac{3}{2}V').dl \\
d\Pi_v^{(2)} &= (\Gamma l + \tfrac{3}{2}W').dh && && -(Ah + \tfrac{3}{2}U').dl \\
d\Pi_w^{(2)} &= -(Bk + \tfrac{3}{2}V').dh && + (Ah + \tfrac{3}{2}U').dk &&
\end{aligned}
$$

und endlich für die Spannungsgleichungen *dritter* Art:

$$
(55c) \quad
\begin{aligned}
d\mathfrak{C}_u^{(3)} &= && -(\Gamma l + W').dk && + (Bk + V').dl \\
d\mathfrak{C}_v^{(3)} &= (\Gamma l + W').dh && && -(Ah + U').dl \\
d\mathfrak{C}_w^{(3)} &= -(Bk + V').dh && + (Ah + U').dk &&
\end{aligned}
$$

Nach diesen Festsetzungen und Umformungen also können wir die drei Arten der Spannungsgleichungen in der ihnen der Natur der Sache nach gebührenden Form, nämlich z. B. für die u-Axe in dieser schreiben:

$$
(56a) \quad dP_u = dS_u + d\mathfrak{T}_u + dP_u^{(1)} + dP_u^{(2)} + dP_u^{(3)} = 0
$$

$$
(56b) \quad d\Pi_u = dS_u + d\mathfrak{T}_u + d\Pi_u^{(1)} + d\Pi_u^{(2)} + d\Pi_u^{(3)} = 0
$$

$$
(56c) \quad d\mathfrak{O}_u = dS_u + d\mathfrak{T}_u + d\mathfrak{C}_u^{(1)} + d\mathfrak{C}_u^{(2)} + d\mathfrak{C}_u^{(3)} = 0
$$

Zu jeder dieser drei Gleichungen, welche das Verschwinden einer Summe von Arbeitsdifferentialen fordern, sind noch die beiden anderen zu ergänzen, welche sich, für jede Art des stationären intramolecularen Bewegungszustandes, auf die beiden anderen Hauptaxen des Molecüls beziehen.

Ehe wir jedoch aus den gewonnenen Resultaten weitere Schlüsse über den Unterschied der drei Modificationen des stationären inneren Bewegungszustandes eines Molecüls zu ziehen unternehmen, ist es von Interesse, jedes der aufgestellten Systeme von linearen Relationen zwischen gewissen Arbeitselementen auf der *einen* und den Elementen von Rotationswinkeln oder Rotationsgeschwindigkeiten auf der *anderen Seite* in algebraischer Weise aufzulösen, indem wir die Werthe der Arbeitselemente, welche als entscheidend betrachtet werden müssen, als unabhängige (unendlich kleine) Veränderungen ansehen.

So erscheinen in den linearen Relationen (53a), wenn wir z. B. die erste derselben in der Form schreiben:

$$
(57) \quad dP_u^{(1)} = a_u^{(1)}.du + b_u^{(1)}.dv + c_u^{(1)}.dw
$$

als Coefficienten der Winkelelemente du, dv, dw die Grössen:

$$\begin{array}{lll} a_u^{(1)} = \frac{1}{2}(A_1'' - A_2'') & b_u^{(1)} = 2W_{22}'' & c_u^{(1)} = 2V_{11}'' \\ a_u^{(1)} = 2W_{11}'' & b_v^{(1)} = \frac{1}{2}(B_1'' - B_2'') & c_v^{(1)} = 2U_{22}'' \\ a_w^{(1)} = 2V_{22}'' & b_w^{(1)} = 2U_{11}'' & c_w^{(1)} = \frac{1}{2}(\Gamma_1'' - \Gamma_2'') \end{array} \tag{58}$$

Dieselben müssen in dieser Anordnung als Elemente einer Determinante dritten Grades $D^{(1)}$ betrachtet werden, deren Minoren oder Unter-Determinanten, nach dem Typus von

$$A_u = b_v\ c_w - b_w\ c_v \qquad B_w = c_u\ a_v - c_v\ a_u \qquad C_v = a_w\ b_u - a_u\ b_w \tag{59}$$

gebildet, in diesem Falle die Werthe haben:

$$\begin{aligned} A_w^{(1)} &= \frac{1}{4}(B_1'' - B_2'')(\Gamma_1'' - \Gamma_2'') - 4U_{11}''U_{22}'' \\ B_w^{(1)} &= 4V_{11}''W_{11}'' - (A_1'' - A_2'')U_{22}'' \\ C_v^{(1)} &= 4V_{22}''W_{22}'' - (A_1'' - A_2'')U_{11}'' \end{aligned} \tag{60}$$

Die Determinante $D^{(1)}$, jetzt z. B. nach der Vorschrift

$$D^{(1)} = a_u^{(1)}A_u^{(1)} + a_v^{(1)}A_v^{(1)} + a_w^{(1)}A_w^{(1)} = a_u^{(1)}A_u^{(1)} + b_u^{(1)}B_u^{(1)} + c_u^{(1)}C_u^{(1)} \tag{61}$$

dargestellt, bekommt demnach den Werth:

$$D^{(1)} = \left\{ \begin{array}{ll} 8U_{11}''V_{11}''W_{11}'' & -2(A_1'' - A_2'')U_{11}''U_{22}'' \\ +\frac{1}{8}(A_1'' - A_2'')(B_1'' - B_2'')(\Gamma_1'' - \Gamma_2'') & -2(B_1'' - B_2'')V_{11}''V_{22}'' \\ +8U_{22}''V_{22}''W_{22}'' & -2(\Gamma_1'' - \Gamma_2'')W_{11}''W_{22}'' \end{array} \right\} \tag{62}$$

Folglich erhält man aus den drei Relationen (53a) drei andere nach dem Typus von:

$$D^{(1)}du = A_u^{(1)} . dP_u^{(1)} + A_v^{(1)} . dP_v^{(1)} + A_w^{(1)} . dP_w^{(1)} \tag{63}$$

In ganz derselben Weise bilden wir für die linearen Relationen (53b), die wir sämmtlich, wie jetzt die erste, auf die Form gebracht denken:

$$d\Pi_u^{(1)} = \alpha_u^{(1)} . du + \beta_u^{(1)} . dv + \gamma_u^{(1)} . dw \tag{64}$$

aus den Coefficienten der Rotationswinkelincremente, d. h. aus

$$\begin{array}{ll} \alpha_u^{(1)} = \frac{1}{2}(A_1'' - A_2'') & \beta_w^{(1)} = \gamma_v^{(1)} = -2U_{12}'' \\ \beta_v^{(1)} = \frac{1}{2}(B_1'' - B_2'') & \gamma_u^{(1)} = \alpha_w^{(1)} = -2V_{12}'' \\ \gamma_w^{(1)} = \frac{1}{2}(\Gamma_1'' - \Gamma_2'') & \alpha_v^{(1)} = \beta_u^{(1)} = -2W_{12}'' \end{array} \tag{65}$$

zunächst die Minoren oder Partial-Determinanten nach den 3 Typen:

$$
(66)\qquad
\begin{aligned}
A_u^{(1)} &= \frac{1}{4}(B''_1 - B''_2)(\Gamma''_1 - \Gamma''_2) - 4U''_{12} . U''_{12} \\
B_w^{(1)} = \Gamma_v^{(1)} &= 4V''_{12} W''_{12} + (A''_1 - A''_2) U''_{12}
\end{aligned}
$$

dann die Determinante dritten Grades, $\Delta^{(1)}$ selbst, d. h.

$$
(67)\qquad \Delta^{(1)} = \begin{Bmatrix}
- 8U''_{22} V''_{12} W''_{12} & - 2(A''_1 - A''_2) U''_{12} . U''_{12} \\
\frac{1}{8}(A''_1 - A''_2)(B''_1 - B''_2)(\Gamma''_1 - \Gamma''_2) & - 2(B''_1 - B''_2) V''_{12} . V''_{12} \\
- 8U''_{12} V''_{12} W''_{12} & - 2(\Gamma''_1 - \Gamma''_2) W''_{12} . W''_{12}
\end{Bmatrix}
$$

und haben damit endlich für die Relationen (53b) die Auflösung nach der Art von:

$$
(68)\qquad V . du = A_u^{(1)} . d\Pi_u^{(1)} + A_v^{(1)} . d\Pi_v^{(1)} + A_w^{(1)} . d\Pi_w^{(1)}
$$

Die Gleichungen (53c), geschrieben in der Form

$$
(69)\qquad d\mathfrak{C}_u^{(1)} = \mathfrak{a}_u^{(1)} . du + \mathfrak{b}_u^{(1)} . dv + \mathfrak{c}_u^{(1)} . dw
$$

besitzen als vollständiges System die Coefficienten

$$
(70)\qquad
\begin{array}{lll}
\mathfrak{a}_u^{(1)} = \frac{1}{2}(A''_1 - A''_2) & \mathfrak{b}_u^{(1)} = (W''_{22} - W''_{12}) & \mathfrak{c}_u^{(1)} = (V''_{11} - V''_{12}) \\
\mathfrak{a}_v^{(1)} = (W''_{11} - W''_{12}) & \mathfrak{b}_v^{(1)} = \frac{1}{2}(B''_1 - B''_2) & \mathfrak{c}_v^{(1)} = (U''_{22} - U''_{12}) \\
\mathfrak{a}_w^{(1)} = (V''_{22} - V''_{12}) & \mathfrak{b}_w^{(1)} = (U''_{11} - U''_{12}) & \mathfrak{c}_w^{(1)} = \frac{1}{2}(\Gamma''_1 - \Gamma''_2)
\end{array}
$$

Diese liefern, wie es die Schemata (59) angeben, die (zu ergänzende) Gruppe von Minoren nach den 3 Typen:

$$
(71)\qquad
\begin{aligned}
\mathfrak{A}_u^{(1)} &= \frac{1}{4}(B''_1 - B''_2)(\Gamma''_1 - \Gamma''_2) + (U''_{11} - U''_{12})(U''_{12} - U''_{22}) \\
\mathfrak{B}_w^{(1)} &= (V''_{11} - V''_{12})(W''_{11} - W''_{12}) + \frac{1}{2}(A''_1 - A''_2)(U''_{12} - U''_{22}) \\
\mathfrak{C}_v^{(1)} &= (V''_{12} - W''_{22})(W''_{12} - W''_{22}) - \frac{1}{2}(A''_1 - A''_2)(U''_{11} - U''_{12})
\end{aligned}
$$

Diese Unter-Determinanten geben wiederum die Determinante $\mathfrak{D}^{(1)}$ des Systemes (70), d. h.

$$
(72)\qquad \mathfrak{D}^{(1)} = \begin{Bmatrix}
+ (U''_{11} - U''_{12})(V''_{11} - V''_{12})(W''_{11} - W''_{12}) + \frac{1}{2}(A''_1 - A''_2)(U''_{11} - U''_{12})(U''_{12} - U''_{22}) \\
+ \frac{1}{8}(A''_1 - A''_2)(B''_1 - B''_2)(\Gamma''_1 - \Gamma''_2) + \frac{1}{2}(B''_1 - B''_2)(V''_{11} - V''_{12})(V''_{12} - V''_{22}) \\
- (U''_{12} - U''_{22})(V''_{12} - V''_{22})(W''_{12} - W''_{22}) + \frac{1}{2}(\Gamma''_1 - \Gamma''_2)(W''_{11} - W''_{12})(W''_{12} - W''_{22})
\end{Bmatrix}
$$

Mittelst dieser endlich erhalten die Auflösungen der linearen Relationen (53c) die Form:

$$\mathfrak{D}^{(1)}.du = \mathfrak{A}^{(1)}_u.d\mathfrak{C}^{(1)}_u + \mathfrak{A}^{(1)}_v.d\mathfrak{C}^{(1)}_v + \mathfrak{A}^{(1)}_w.d\mathfrak{C}^{(1)}_w \tag{73}$$

Für die Gleichungen (54a, b) ist vorzugsweise interessant die Schreibart mittelst der Grössen

$$E_u = \frac{1}{2}(kV' + lW') \qquad E_v = \frac{1}{2}(lW' + hU') \qquad E_w = \frac{1}{2}(hU' + kV') \tag{74}$$

weil deren Summe genau die »tangentiale Torsionsenergie E« darstellt; denn es ist

$$E_u + E_v + E_w = hU' + kV' + lW' = E = hU' + 2E_u = kV' + 2E_v = lW' + 2E_w \tag{75a}$$

und

$$4E_vE_w = hU'.E + kV'.lW' \qquad 4E_wE_u = kV'.E + lW'.hU' \quad \ldots \quad \ldots \tag{75b}$$

Schreiben wir nun die Relationen (54a) in ähnlicher Form, wie ihre erste:

$$dP^{(2)}_u = a^{(2)}_u.du + b^{(2)}_u.dv + c^{(2)}_u.dw \tag{76}$$

so geben die für dieses System bestehenden Coefficienten

$$\begin{array}{lll} a^{(2)}_u = E + E_u & b^{(2)}_u = \quad -\frac{1}{2}kU' & c^{(2)}_u = \quad -\frac{1}{2}lU' \\ a^{(2)}_v = \quad -\frac{1}{2}hV' & b^{(2)}_v = E + E_v & c^{(2)}_v = \quad -\frac{1}{2}lV' \\ a^{(2)}_w = \quad -\frac{1}{2}hW' & b^{(2)}_w = \quad -\frac{1}{2}kW' & c^{(2)}_w = E + E_w \end{array} \tag{77}$$

zunächst gemäss den Relationen (75a, b) die Gruppe von Partial-Determinanten

$$\begin{array}{lll} A^{(2)}_u = \frac{3E^2}{2} + \frac{3E}{4}\cdot hU' & B^{(2)}_u = \quad \frac{3E}{4}\cdot hV' & C^{(2)}_u = \quad \frac{3E}{4}\cdot hW' \\ A^{(2)}_v = \quad \frac{3E}{4}\cdot kU' & B^{(2)}_v = \frac{3E^2}{2} + \frac{3E}{4}\cdot kV' & C^{(2)}_v = \quad \frac{3E}{4}\cdot kW' \\ A^{(2)}_w = \quad \frac{3E}{4}\cdot lU' & B^{(2)}_w = \quad \frac{3E}{4}\cdot lV' & C^{(2)}_w = \frac{3E^2}{2} + \frac{3E}{4}\cdot lW' \end{array} \tag{78}$$

Aus diesen berechnet sich die Determinante der Coefficienten (77) vermöge der Definitionen (74) und der Relationen (75a, b) nach der Gleichung

$$D^{(2)} = (E + E_u)\left(\frac{3E^2}{2} + \frac{3E}{4}\cdot hU'\right) - \frac{3E}{4}\cdot hU'.E_u = \frac{3E^3}{2} + \frac{3E^2}{4}(hU' + 2E_u)$$

sehr leicht bis zu dem endgiltigen Werthe

$$D^{(2)} = \frac{9E^3}{4} \tag{79}$$

Hiermit gewinnen wir für die linearen Relationen (54a) oder (76) die Auflösung

$$D^{(2)}.\mathrm{du} = A^{(2)}_{\mathrm{u}}.\mathrm{dP}^{(2)}_{\mathrm{u}} + A^{(2)}_{\mathrm{v}}.\mathrm{dP}^{(2)}_{\mathrm{v}} + A^{(2)}_{\mathrm{w}}.\mathrm{dP}^{(2)}_{\mathrm{w}}$$

die sich durch Einsetzung der Werthe (78, 79) noch instructiver gestalten lässt zu:

$$(80)\qquad 3E^2.\mathrm{du} = 2E.\mathrm{dP}^{(2)}_{\mathrm{u}} + \mathrm{U}'\left(\mathrm{h}.\mathrm{dP}^{(2)}_{\mathrm{u}} + \mathrm{k}.\mathrm{dP}^{(2)}_{\mathrm{v}} + \mathrm{l}.\mathrm{dP}^{(2)}_{\mathrm{w}}\right)$$

Schreiben wir ebenso die Relationen (54b), wie deren erste, in der Form

$$(81)\qquad d\Pi^{(2)}_{\mathrm{u}} = \alpha^{(2)}_{\mathrm{u}}.\mathrm{du} + \beta^{(2)}_{\mathrm{u}}.\mathrm{dv} + \gamma^{(2)}_{\mathrm{u}}.\mathrm{dw}$$

so treten dieselben Grössen (74) ein in dreie unter den zu (77) analogen Coefficienten

$$(82)\qquad \begin{array}{lll} \alpha^{(2)}_{\mathrm{u}} = E - E_{\mathrm{u}} & \beta^{(2)}_{\mathrm{u}} = \frac{1}{2}\mathrm{kU}' & \gamma^{(2)}_{\mathrm{u}} = \frac{1}{2}\mathrm{lU} \\ \alpha^{(2)}_{\mathrm{v}} = \frac{1}{2}\mathrm{hV}' & \beta^{(2)}_{\mathrm{v}} = E - E_{\mathrm{v}} & \gamma^{(2)}_{\mathrm{v}} = \frac{1}{2}\mathrm{lV}' \\ \alpha^{(2)}_{\mathrm{w}} = \frac{1}{2}\mathrm{hW}' & \beta^{(2)}_{\mathrm{w}} = \frac{1}{2}\mathrm{kW}' & \gamma^{(2)}_{\mathrm{w}} = E - E_{\mathrm{w}} \end{array}$$

und diese geben wieder das mit (78) correspondirende System der Unter-Determinanten

$$(83)\qquad \begin{array}{lll} A^{(2)}_{\mathrm{u}} = \frac{E^2}{2} - \frac{E}{4}\cdot\mathrm{hU}' & B^{(2)}_{\mathrm{u}} = -\frac{E}{4}\cdot\mathrm{hV}' & \Gamma^{(2)}_{\mathrm{u}} = -\frac{E}{4}\mathrm{hW}' \\ A^{(2)}_{\mathrm{v}} = -\frac{E}{4}\cdot\mathrm{kU}' & B^{(2)}_{\mathrm{v}} = \frac{E^2}{2} - \frac{E}{4}\cdot\mathrm{kV}' & \Gamma^{(2)}_{\mathrm{v}} = -\frac{E}{4}\cdot\mathrm{kW}' \\ A^{(2)}_{\mathrm{w}} = -\frac{E}{4}\cdot\mathrm{lU}' & B^{(2)}_{\mathrm{w}} = -\frac{E}{4}\cdot\mathrm{lV}' & \Gamma^{(2)}_{\mathrm{w}} = \frac{E^2}{2} - \frac{E}{4}\cdot\mathrm{lW}' \end{array}$$

Aus diesen berechnen wir die Determinante $\Delta^{(2)}$ der Coefficienten (82) nach der Gleichung

$$\Delta^{(2)} = (E - E_{\mathrm{u}})\left(\frac{E^2}{2} - \frac{E}{4}\cdot\mathrm{hU}'\right) - \frac{E}{4}\cdot\mathrm{hU}'.E_{\mathrm{u}} = \frac{E^3}{2} - \frac{E^2}{4}(\mathrm{hU}' + 2E_{\mathrm{u}})$$

sehr einfach nach den Relationen (75a) bis zu ihrem definitiven Werthe

$$(84)\qquad \Delta^{(2)} = \frac{E^3}{4}$$

Daraus folgt nun für die linearen Relationen (54b) oder (81) die Auflösung

$$\Delta^{(2)}.\mathrm{du} = A^{(2)}_{\mathrm{u}}.d\Pi^{(2)}_{\mathrm{u}} + A^{(2)}_{\mathrm{v}}.d\Pi^{(2)}_{\mathrm{v}} + A^{(2)}_{\mathrm{w}}.d\Pi^{(2)}_{\mathrm{w}}$$

die sich durch Substitution der Werthe (83, 84) umformen lässt zu:

$$(84)\qquad E^2.\mathrm{du} = 2E.d\Pi^{(2)}_{\mathrm{u}} - \mathrm{U}'\left(\mathrm{h}.d\Pi^{(2)}_{\mathrm{u}} + \mathrm{k}.d\Pi^{(2)}_{\mathrm{v}} + \mathrm{l}.d\Pi^{(2)}_{\mathrm{w}}\right)$$

Die Relationen (54c) bedürfen dagegen keiner weiteren Transformation.

Zur Umformung der drei Systeme (55 a, h, c) betrachten wir die Aggregate

$$
\begin{aligned}
F^2 &= (\Lambda h + \tfrac{1}{2} U')^2 + (B k + \tfrac{1}{2} V')^2 + (\Gamma l + \tfrac{1}{2} W')^2 \\
\Phi^2 &= (\Lambda h + \tfrac{3}{2} U')^2 + (B k + \tfrac{3}{2} V')^2 + (\Gamma l + \tfrac{3}{2} W')^2 \qquad (86)\\
\mathfrak{F}^2 &= (\Lambda h + U')^2 + (B k + V')^2 + (\Gamma l + W')^2
\end{aligned}
$$

und hringen dieselben, indem wir die Grössen einführen:

$$
\begin{aligned}
&\text{a)} \quad H^2 = \Lambda^2 h^2 + B^2 k^2 + \Gamma^2 l^2 \\
&\text{b)} \quad I \;\; = \Lambda h . U' + B k . V' + \Gamma l . W' \qquad (87)\\
&\text{c)} \quad \Upsilon^2 = U'^2 + V'^2 + W'^2
\end{aligned}
$$

auf die Form

$$
\begin{aligned}
F^2 &= H^2 + I + \tfrac{1}{4} \Upsilon^2 \\
\Phi^2 &= H^2 + 3I + \tfrac{9}{4} \Upsilon^2 \qquad (88)\\
\mathfrak{F}^2 &= H^2 + 2I + \Upsilon^2
\end{aligned}
$$

Wir denken uns jetzt drei Linien L, Λ, $\mathfrak{L}$ durch den Massenmittelpunct des Molecüles zur Zeit t gezogen; dieselhen mögen resp. mit den Hauptaxen des Molecüles Winkel hilden, deren Cosinus durch die algehraischen Werthe der Verhältnisse

$$
\begin{aligned}
&\text{a)} \quad (\Lambda h + \tfrac{1}{2} U') : F \quad , \quad (B k + \tfrac{1}{2} V') : F \quad , \quad (\Gamma l + \tfrac{1}{2} W') : F \\
&\text{h)} \quad (\Lambda h + \tfrac{3}{2} U') : \Phi \quad , \quad (B k + \tfrac{3}{2} V') : \Phi \quad , \quad (\Gamma l + \tfrac{3}{2} W') : \Phi \qquad (89)\\
&\text{c)} \quad (\Lambda h + U') : \mathfrak{F} \quad , \quad (B k + V') : \mathfrak{F} \quad , \quad (\Gamma l + W') : \mathfrak{F}
\end{aligned}
$$

bestimmt sind. Verstehen wir zugleich unter dem Differential

$$
dq = \sqrt{dh^2 + dk^2 + dl^2} \qquad (90)
$$

dasjenige anf einem Kreise vom Radius = 1 hefindliche Bogenelement, welches ein um die Längeneinheit von dem Massenmittelpuncte des Molecüls entfernter Punct seiner augenhlicklichen Rotationsaxe in dem Zeitelement dt heschreibt, denken wir uns ferner diesem Bogenelemente parallel durch die Linien L, Λ, $\mathfrak{L}$ gewisse Ebenen E, E, $\mathfrak{E}$ gelegt und die Normalen dieser Ehenen durch N_e, N_ε, $N_{\mathfrak{e}}$ dargestellt und bezeichnen wir endlich die Winkel, welche einerseits von den letzten Normalen mit den Hauptaxen des Molecüls, andrerseits von jenen früheren Massenmittelpuncts-Transversalen mit dem Bogenelemente dq gehildet werden, durch die hekannten üblichen Symhole: so hahen wir für die Gleichungen (55a, b, c) die veränderte Darstellung

$$
\begin{aligned}
&\text{a)} \quad \sin(L, dq) . dP_u^{(3)} = F . \cos(N_e, u) . dq \quad \ldots \;\; \ldots \\
&\text{b)} \quad \sin(\Lambda, dq) . d\Pi_u^{(3)} = \Phi . \cos(N_\varepsilon, u) . dq \quad \ldots \;\; \ldots \qquad (91)\\
&\text{c)} \quad \sin(\mathfrak{L}, dq) . d\mathfrak{Q}_u^{(3)} = \mathfrak{F} . \cos(N_{\mathfrak{e}}, u) . dq \quad \ldots \;\; \ldots
\end{aligned}
$$

Nun haben wir durch die Entwicklung der Formelsysteme (63, 68, 73; 80, 85, 54c; 91a, b, c) die analytischen Grundlagen der Untersuchung des Ursprungs der Verschiedenheiten der drei Modificationen des stationären inneren Molecularbewegungszustandes so weit gebracht, dass wir, wie schwierig und verwickelt auch eine spätere analytische Behandlung derselben werden möge, doch aus der an ihre Form geknüpften Möglichkeit, alle ferneren Schlussfolgerungen an geometrische Probleme anzulehnen, auf's Neue die Versicherung entnehmen, dass die analytisch-mechanische Herleitung unserer Spannkraftsintegrale und Spannungsgleichungen sich durch synthetisch-geometrische Betrachtungen verificiren lässt.

Allein wir wollen, damit wir nicht bei diesem Versuche, die mathematisch-mechanischen Grundlagen der theoretischen Chemie in neuer Weise darzulegen, die Wirklichkeit der Naturvorgänge gar zu weit aus den Augen verlieren, diese rein theorethischen Fragen für jetzt noch offen halten und lieber, um das Princip der Bildung und Fortdauer eines Molecüles zu erörtern, zu jenen centrifugalen Arbeitselementen (50) zurückkehren, die uns allein darüber den nächsten Aufschluss geben können. Wir haben schon a. E. von § 23 auf den Umstand hingewiesen, dass die ausführliche Darstellung der Differentiale $d\Xi$, dH, dZ derjenigen mechanischen Kräfte Ξ, H, Z, welche auf den Massenmittelpunkt eines Atomes des betrachteten Molecüles sowohl von den übrigen Atomen desselben Molecüles, als auch besonders von den Atomen anderer, in der Nähe des ersten befindlicher Molecüle in den Richtungen der jeweiligen Hauptaxen jenes ersten Molecüles ausgeübt werden, die in denselben Richtungen geschätzten, unendlich kleinen relativen Verschiebungen jenes einen Atommassenmittelpunktes in Bezug auf die ihm nahen Schwerpuncte anderer Atome in diejenigen Gleichungen einführen müsse, welche wir als die Zwangsbedingungen der Molecül-Entstehung und zugleich als die Giltigkeitsbedingungen der Spannkraftsintegrale gesucht und gefunden haben. Wir betrachten also jetzt die ersten Theile jener Arbeitselemente-Summen (50), nämlich die Grössen

$$\text{(92a)} \qquad dS_u^{(1)} = \Sigma(v dZ - w dH) \qquad dS_v^{(1)} = \Sigma(w d\Xi - u dZ) \qquad \ldots \quad \ldots$$

welche sich auf die (zum Massenmittelpuncte des Molecüls relative) Translation der einzelnen Atommassenmittelpunkte beziehen und desshalb allein bestehen bleiben, wenn man die wirkliche Ausgedehntheit der chemischen Atome vernichtet denkt, also Monaden statt Atome betrachtet. Aber in unserer der Wirklichkeit treu angepassten Annahme des wirkenden Daseins von chemischen Atomen, die verschiedene Massen (deren Dichtigkeit nicht anders als constant für alle Arten der Atome gedacht werden kann) besitzen, treten als Ergänzung zu den Grössen (92a) noch hinzu die anderen Arbeitselemente-Summen

$$\text{(92b)} \quad dS_u^{(2)} = \Sigma(\alpha_0 dL + \alpha_0' dM + \alpha_0'' dN) \qquad dS_v^{(2)} = \Sigma(\beta_0 dL + \beta_0 dM + \beta_0'' dN) \ldots\ldots$$

welche ganz besonders die innerhalb des Molecular-Verbandes fortbestehende Rotation der chemischen Atome um ihre eigenen in ihnen unbeweglichen Hauptträgheitsaxen betreffen.

Nun aber ist es vortheilhaft, in den Kräften Ξ, H, Z, die inneren Kräfte Ξ_i, H_i, Z_i welche auf ein einziges Atom des Moleculs von den übrigen Atomen eben desselben ausgeübt werden, von den äusseren Kräften Ξ_a, H_a, Z_a zu trennen, welche letztere von den Atomen anderer Molecüle herrühren können. Wir haben also dann

$$\Xi = \Xi_i + \Xi_a \qquad H = H_i + H_a \qquad Z = Z_i + Z_a \tag{93}$$

Versehen wir jetzt das in den Definitionsformeln (92a) eine Summation nur über das Innere des Molecüls andeutende Summenzeichen, ebenso auch die intramolecularen Coordinaten u, v, w noch besonders mit dem Index ($_i$) resp. ($_a$), so schreibt sich z. B.

$$dS_u^{(i)} = \Sigma_i (v_i dZ_i - w_i dH_i) + \Sigma_i (v_i dZ_a - w_i dH_a) \tag{94}$$

Wir haben aber Grund verauszusetzen, dass die inneren Kräfte Ξ_i, H_i, Z_i dargestellt werden können durch die auf alle übrigen Atome eines Molecüls erstreckten Summen

$$\Xi_i = m_i \Sigma_i m_i \frac{P(\rho)}{\rho}(u_i - u_i) \quad \ldots \quad \ldots \tag{95a}$$

wenn wir durch m_i, und m_i, die Massen zweier räumlich getrennten Atome desselben Molecüls, durch ρ den Abstand ihrer Massenmittelpuncte, durch u_i, v_i, w_i und u_i, v_i, w_i, die immer auf die Hauptaxen desselben Molecüls bezogenen Coordinaten jener Mittelpuncte darstellen und unter $P(\rho)$ diejenige mechanische Kraft verstehen, welche von einem Atom m_i auf ein Atom m_i wirkt; dabei soll über die besondere Art der Abhängigkeit dieser Resultante von der Grösse des Abstandes ρ zwar keine bestimmte Voraussetzung gemacht, eine gewisse Abhängigkeit aber dennoch, wie dies nur natürlich ist, angenommen werden. Wir haben denselben Grnnd, die äusseren Kräfte Ξ_a, H_a, Z_a durch Ausdrücke wie

$$\Xi_a = m_i \Sigma_a m_a \frac{P(r)}{r}(u_i - \mathfrak{u}_a) \quad \ldots \quad \ldots \tag{95b}$$

zu repräsentiren, worin m_i ein Atom des betrachteten Molecüls, m_a ein solches in anderen nahen Molecülen, r der Abstand ihrer Massenmittelpuncte ist und u_i, v_i, w_i die intramolecularen Schwerpuncts-Coordinaten von m_i, dagegen $\mathfrak{u}_a$, $\mathfrak{v}_a$, $\mathfrak{w}_a$ die gleichfalls auf die (beliebig verlängert gedachten) Hauptaxen des ersten Molecüls bezogenen und ebenso von dem Massenmittelpuncte desselben aus gerechneten Coordinaten des Centrums von m_a sind und wo endlich das Summenzeichen nur auf die Umgebung des untersuchten Molecüles sich bezieht.

Aber die Differentiale der ein einziges Atom angreifenden **inneren** Kräfte (95a) sind:

für $\frac{P(\rho)}{\rho} = \pi(\rho)$

. . . . . .

$$dH_1 = m_1 \Sigma_i m_i \pi(\rho)(dv_1 - dv_i) + m_1 \Sigma_i m_i (v_1 - v_i) d\pi(\rho)$$
$$dZ_1 = m_1 \Sigma_i m_i \pi(\rho)(dw_1 - dw_i) + m_1 \Sigma_i m_i (w_1 - w_i) d\pi(\rho)$$

Wir bilden nun wegen (94) zuerst den auf **ein** Atom bezüglichen Ausdruck:

$$v_1 dZ_1 - w_1 dH_1 = m_1 \Sigma_i m_i \{v_1(dw_1 - dw_i) - w_1(dv_1 - dv_i)\} \pi(\rho)$$
$$+ m_1 \Sigma_i m_i \{v_1(w_1 - w_i) - w_1(v_1 - v_i)\} d\pi(\rho)$$

Schon jetzt würden in der unteren Summe gewisse Coordinaten-Producte — jedoch in **unsymmetrischer** Weise — in Wegfall kommen; führen wir aber erst die Summirung über alle Atome des untersuchten Molecüles aus und erwägen dabei, dass innerhalb desselben für je zwei Atome nach einem bekannten mechanischen Principe Wirkung und Gegenwirkung einander entgegengesetzt gleich sind, so **annullirt** sich jetzt die untere nunmehr innerhalb desselben **einen** Molecüls auf alle Combinationen seiner Atome zu je zweien erstreckte Summe vollständig in sich selber und wir behalten als Resultat

$$(96)\quad \Sigma_1(v_1 dZ_1 - w_1 dH_1) = \sum_{1,i} m_1 m_i \{(v_1 - v_i)(dw_1 - dw_i) - (w_1 - w_i)(dv_1 - dv_i)\} \pi(\rho)$$

worin die Summe auf der linken Seite alle Atome des Molecüls nach der Reihe einzeln zusammenfasst, die Summe auf der rechten Seite dagegen sich auf alle möglichen Paare von Atomen desselben Molecüles ausdehnt.

Mittelst der Differentiale der nur **ein** Atom angreifenden **äusseren** Kräfte (95b), welche sind

für $\frac{P(r)}{r} = \pi(r)$

. . . . . .

$$dH_a = m_1 \Sigma_a m_a \pi(r)(dv_1 - d\mathfrak{v}_a) + m_1 \Sigma_a m_a (v_1 - \mathfrak{v}_a) d\pi(r)$$
$$dZ_a = m_1 \Sigma_a m_a \pi(r)(dw_1 - d\mathfrak{w}_a) + m_1 \Sigma_a m_a (w_1 - \mathfrak{w}_a) d\pi(r)$$

bilden wir zweitens in Rücksicht auf (94) die auf nur **ein** Atom bezügliche Gleichung

$$v_1 dZ_a - w_1 dH_a = m_1 \Sigma_a m_a \{v_1(dw_1 - d\mathfrak{w}_a) - w_1(dv_1 - d\mathfrak{v}_a)\} \pi(r)$$
$$- m_1 \Sigma_a m_a \{v_1 \mathfrak{w}_a - w_1 \mathfrak{v}_a\} d\pi(r)$$

wobei in der unteren Summe die bloss auf das **Innere** des Molecüls bezüglichen Coordinaten-Producte $v_1 w_1$ nothwendig in Wegfall geriethen.

Wir setzen jetzt

$$d\pi(r) = \pi'(r) \, . \, dr \qquad \text{wo} \qquad \pi'(r) = \frac{P'(r)}{r} - \frac{P(r)}{r^2}$$

und addiren alle vorigen Gleichungen, so viele ihrer für alle einzelnen Atome des untersuchten Moleculs bestehen; das Resultat

$$\begin{aligned} \Sigma_i (v_i dZ_a - w_i dH_a) = \Sigma_i \Sigma_a m_i m_a \{v_i (dw_i - d\mathfrak{w}_a) - w_i (dv_i - d\mathfrak{v}_a)\} \pi(r) \\ - \Sigma_i \Sigma_a m_i m_a \{v_i \mathfrak{w}_a - w_i \mathfrak{v}_a\} \pi'(r) \, . \, dr \end{aligned} \tag{97}$$

besteht rechterseits aus zwei Doppelsummen, welche, sowohl das Innere, als die Umgebung der Molecüls umfassend, nach ihrer mechanischen Bedeutung streng unterschieden werden müssen.

Doch vorher betrachten wir den auf die u-Axe des Molecüls gehenden Ausdruck (96) und die aus ihm leicht zu entnehmenden beiden anderen, auf die v-Axe und die w-Axe bezüglichen Summen elementarer Arbeitsgrössen. Es ist leicht einzusehen, dass die auf der rechten Seite von (96) in Parenthese stehende *Determinante aus den Coordinaten- und Verschiebungs-Differenzen für jedes Paar von Atomen desselben Molecüls* das verdoppelte Flächenelement repräsentirt, welches von der auf die vw-Ebene gemachten Projection des Massenmittelpunkte-Abstandes ρ dieser beiden Atome m_i nnd m_ι in derselben Ebene während eines Zeitelementes beschrieben wird. Sind also $d\varphi_u$, $d\varphi_v$, $d\varphi_w$ die in den drei intramolecularen Hauptebenen in der Zeit dt von den drei Projectionen ρ_u, ρ_v, ρ_w irgend einer der Linien ρ beschriebenen unendlich kleinen Flächenstücke, so hat man drei Gleichungen conform mit

$$\Sigma_i (v_i dZ_i - w_i dH_i) = 2 \sum_{i,\iota} m_i m_\iota \frac{P(\rho)}{\rho} \cdot d\varphi_u = \sum_{i,\iota} m_i m_\iota \frac{P(\rho)}{\rho} \cdot \rho_u^2 d\varepsilon_u \tag{98}$$

wenn man es etwa vorzieht, das Flächendifferential $d\varphi_u$, etc. durch das Winkelelement $d\varepsilon_u$, etc. zu ersetzen, um welches zur Zeit (t+dt) die Projection ρ_u in der vw-Ebene von ihrer zur Zeit t innegehabten Lage abweicht. Es ist nöthig, hierbei ausdrücklich hervorzuheben, dass die für die drei Molecül-Hauptaxen bestehenden elementaren Arbeitsgrössen von der Form (98) dann allein bestehen bleiben, wenn man sich ein chemisches Molecül auf gewisse Zeitstrecken den äusseren, von seiner Umgebung herrührenden mechanischen Kräften entzogen denkt, und ebenso wichtig, zu bemerken, dass die durch die letzte Formel definirten Arbeitselemente, welche durch die beharrende Wirkung der inneren Kräfte des Molecüls hervorgebracht werden, nicht denjenigen Verschiebungs-Componenten, von denen je eine in die Richtung der Verbindungslinie je zweier Atommassenmittelpuncte fällt, sondern vielmehr denjenigen Bahnelement-Componenten angehören, welche auf diesen selben (gewissen Kräften als

Richtungslinien dienenden) Entfernungen senkrecht stehen. Aber es ist undenkbar und darum unmöglich, dass, wenn innerhalb eines und desselben, aus einer gewissen Anzahl von Atomen zusammengesetzten Molecüls zwei Atommassenmittelpunkte ausser ihrer Geschwindigkeit in der jeweiligen Richtung ihrer Verbindungslinie noch eine andere Geschwindigkeit senkrecht zu dem gedachten Abstand besitzen, diese letztere Geschwindigkeitscomponente durch die gegenseitige Anziehung oder Abstossung dieser beiden Atome entweder erst hervorgerufen oder, wenn sie schon bestand, durch eine von derselben Kraft verursachte Beschleunigung verändert werden könnte. Die Kräfte also, welche bei den durch die Formel (98) bestimmten elementaren Arbeitsleistungen zur Wirkung kommen, müssen solche sein, welche von anderen Atomen desselben Molecüles herrühren.

Wir dürfen aber nach dem Vorgange von *Berzelius* und *W. Weber**) mit dem Namen »katalytische Kräfte« solche Kräfte bezeichnen, welche der »für intramoleculare Vorgänge wesentlichen relativen Bewegung je zweier Atome um einander« zum Grunde liegen, indem sie von dem wirkenden Dasein dritter Atome (desselben Molecüles), also von wirkungsfähigen Dingen abhängen, die weder zum Wesen der aufeinander wirkenden beiden Atome, noch zu ihrer gegenseitigen Lage im Raume, noch endlich zu ihrer durch das Beharren ursprünglicher Bewegungsantriebe beeinflussten sonstigen relativen Bewegung gehören. Da nun die elementaren Arbeitsgrössen (98) ausschliesslich bei der drehenden Bewegung des einen Atomes um das andere während eines Zeitelementes erzeugt werden, können wir dieselben »intramoleculare katalytische Arbeitselemente« nennen.

Es besteht demnach in diesem Puncte ein wesentlicher Unterschied zwischen unseren Spanuungsgleichungen nnd nnseren Spannkraftsintegralen, indem die letzteren, wie bereits (S. 90) erörtert worden ist, für den Fall des Nichtvorhandenseins äusserer Kräfte überhaupt auch keine solchen inneren Kräfte enthalten können, die eine Verschiebung der Atommassenmittelpuncte zu bewirken streben, die ersteren dagegen auch für diesen Fall den Einfluss der Gesammtheit solcher inneren Kräfte eines Molecüles fortbestehen lassen.

Man muss also anerkennen, dass die Untersuchung grade der Gleichungen (§ 20; 1 oder 5), und nicht diejenige der Differentialgleichung, welche die gewöhnlich betrachtete Arbeit ausdrückt, den Vorzug hat, eine exacte mechanische Grundlage für die Theorie der inneren Bewegungen eines chemischen Molecüls zu bilden.

Es liesse sich hieran die Untersuchung der Frage knüpfen: *ob ein chemisches Molecül aus nur zwei Atomen bestehen könne?* In diesem Falle nämlich müsste die Erhaltung des Molecüles auch möglich sein, wenn nur ein einziges der eben betrachteten »intramolecularen katalyti-

*) Siehe *Weber, electrodyn. Maassbest.* Leipzig 1871: Erste Abhdlg; S. 376. Sechste Abhdlg; S. 7.

schen Arbeitselemente« in Wirkung tritt. Allein es ist sachgemässer, diese Frage erst dann zu behandeln, wenn wir ausser unseren früheren Erkenntnissen über die mechanische Bedeutung der Hauptspannkraftsebene eines Molecüles und unseren jetzigen Betrachtungen über die aus der beharrenden Wirkung der inneren Kräfte eines Moleculs entstehenden Arbeitsgrössen fernere (der Erfahrung näher stehende) Kriterien gewonnen haben werden.

Bezüglich der anderen, auf äussere Kräfte erstreckten Arbeitselemente-Summen von der Form (97) bemerken wir vor Allem, dass es sich hier, — d. h. für solche Paare von Atomen, deren eines innerhalb, deren anderes ausserhalb des betrachteten Molecüls befindlich ist — nicht allein um die drehende Bewegung beider (auf ihre Massenmittelpunkte reducirt gedachten) Atome um einander handelt, sondern dass auch diejenigen Verschiebungen in Rechnung gezogen werden müssen, welche diese beiden Atome in der Richtung ihrer Verbindungslinie erfahren und dass endlich noch die Positionen ganz besonders in Betracht kommen, welche die Atome des einen betrachteten Molecüles und diejenigen anderer naher Molecüle in Bezug auf den jeweiligen Massenmittelpunct jenes einnehmen. Bezüglich der auf der Ausgedehntheit der chemischen Atome ganz wesentlich beruhenden Arbeitsgrössen (92b) lässt sich, da wir die auf ein einziges Atom ausgeübten Drehungsmomente noch nicht betrachtet haben, auch nicht erkennen, welchen Einfluss sie auf die Fortdauer des Molecüles nehmen; aber wir dürfen vielleicht, ebenso wie wir die absolute Translation des Massenmittelpunctes eines Molecüles als gleichgiltig für den Zusammenhang seiner Atome in der Voraussetzung betrachteten, dass es nicht eben grade durch jene Bewegung in andere, seiner Erhaltung weniger günstige Orte übergeführt wird, auch die veränderlichen Beschleunigungen, welche die selbeigene Rotationsbewegung der Atome durch intramoleculare und extramoleculare Drehungsmomente erfährt, als weniger einflussreich für den Molecularzusammenhang voraussetzen. Und wenn auch das Eintreten und das fernere Bestehen eines Atomes in einem Molecüle von denjenigen mechanischen Kräften abhängt, welche, innerhalb des Molecüls ihren Ursprung findend, je zwei Atome desselben sich um einander drehen machen: so möchten wir dennoch, weil solche Bewegungen eher einen günstigen als einen ungünstigen Einfluss auf die Fortdauer des Molecüles äussern können, dafür halten, dass die aus seiner Umgebung auf ein Molecül einwirkenden Kräfte seine Erhaltung hauptsächlich entscheiden. Gestattet man uns diese Meinung, so könnten wir, einen Gedanken *Spinoza's* adoptirend, sagen:

> *Die eigene Macht des Molecüls zu existiren, wird weitaus übertroffen von der Macht der äusseren Kraftursachen, die, wie sie es zur Entstehung brachten, es auch vernichten.* (Vgl. Eth. IV. Prop. 3).

Jedoch die exacte mechanische Definition derjenigen inneren und äusseren Umstände, deren Eintritt den Uebergang eines blossen Atomen-

systemes in ein für gewisse Zeitstrecken beharrendes, mit characteristischen Eigenschaften ausgestattetes chemisches Molecül mit Nothwendigkeit bedingt, hängt auf's engste zusammen mit Betrachtungen über das, was wir als den inneren regulativen Mechanismus eines solchen Molecüls und als seine freie oder gebundene (in wirklicher Bewegung geäusserte) centrifugale Energie bezeichnen möchten.

Die ganze Anlage der hier durchgeführten Analyse war durch den Gedanken vorgeschrieben, eine *Schaar von beliebig vielen Atomen* mit einer mathematischen Analyse ihrer allmähligen mechanischen Zustandsänderungen von jener Zeit an zu verfolgen, wo selbst das letzte unter ihnen, nachdem sie einmal durch äussere Kräfte und durch die Beharrung ihrer fortschreitenden Bewegung in ihren gegenseitigen Wirkungsbereich gekommen waren, dem Einflusse der seitens der übrigen Atome geäusserten Anziehungen sich in seiner ferneren Bewegung unterwerfen musste. Von diesem Zeitpuncte an verhielt sich die Schaar von Atomen desshalb wie ein *Atomensystem*, weil ibre Einzelbewegungen in eine gewisse Abhängigkeit zu einander getreten waren. Jedoch dadurch war durchaus noch nicht die hinreichende und nothwendige Bedingung dafür geliefert, dass alle diese Atome, welche seit jener Zeit unter dem gleichzeitigen Einflusse ihrer inneren und irgend welcher äusseren Kräfte standen, auch für die Dauer ein durch stationäre innere Bewegungen ausgezeichnetes System ausmachen müssten. Denn weil die in endlicher Grösse vorhandenen äusseren Einwirkungen für dieses nicht abgesonderte Atomensystem sowohl die Giltigkeit der »Flächensätze«, als auch die »Erhaltung« seiner »inneren und äusseren lebendigen Kraft« schlechthin ausschlossen, musste die zureichende Bedingung der Entstehung und Fortdauer eines zwar äusseren Kräften unterworfenen, aber ihrem steten Angriff gegenüber dennoch fest zusammengeschlossenen Systems in neuen Bestimmungen über den Zusammenhang gesucht werden, in welchen die mit der Veränderung der Umgebung eines solchen Systemes nothwendig verbundenen Veränderungen der äusseren Einwirkungen zu seinen inneren Bewegungen treten müssten, da ja deren mechanische Energie nicht mehr allein von den relativen Lagen seiner Bestandtheile, sondern auch von den Positionen abhängig gedacht werden muss, welche die Theile des Systemes in Bezug auf diejenigen der Umgebung einnehmen. Aber es ist unzweifelhaft, dass ein Atomensystem, so lange die Bewegungen seiner Bestandtheile insgesammt periodisch innerhalb fester (durch den jeweiligen Zustand der Umgebung mit bestimmter) Grenzen vor sich gehen, in dem besonderen Zustande eines »Molecüls« verharrt, welches, dem steten Angriff äusserer Kräfte gegenüber seine Selbständigkeit bewahrend, vermöge seiner festen (trotz leichter periodischer Variationen im Wesentlichen ungeänderten) geometrischen Configuration und vermöge seines ihm zukommenden Inhaltes an mechanischer Energie nun selbst wieder eigenartige, beharrliche Ein-

wirkungen auf seine Umgebung auszuüben im Stande ist. Und grade durch die Thatsache, dass ein jedes Molecül fortdauernde, wahrnehmbare Rückwirkungen auf seine Umgebung stets in derselben Art und Stärke unter denselben Umständen hervorbringt, wird der Schluss gerechtfertigt, dass es selbst mit einem beharrlichen inneren Bewegungszustande ausgestattet sein müsse.

Aber die Möglichkeit der Fortdauer eines solchen Molecüls hängt bei seinem steten Kampfe um sein Dasein hauptsächlich davon ab, dass es in jedem Augenblicke seinen inneren Bewegungszustand nach den grade vorhandenen äusseren Umständen zu moderiren im Stande ist. Es muss also ein gewisser »regulativer Mechanismus« im Inneren des Molecüles construirt gedacht werden, der dasselbe in den Stand setzt, sich dem jeweiligen Zustande der Umgebnng immer anzupassen, ein Mechanismus, der dem Molecül die Freiheit giebt, sich nach den grade vorhandenen äusseren Umständen, durch deren Gunst es ja entstand, auch ferner in seinem eigenen Bereiche einzurichten. Allein die Möglichkeit, einen solchen Mechanismus ihm analytisch in Formeln darzubieten, gewannen wir für unser Molecül nur dadurch, dass wir zu jeder Zeit die relative Translation der Massenmittelpuncte der Atome auf die Axen bezogen dachten, welche, wie auch immer die inneren Bewegungen beschaffen sind, durch die zu jedem Zeitpuncte vorhandene geometrische Configuration aller Atome genau bestimmt werden. »Periodische Variationen der Lagen der Hauptträgheitsaxen eines Molecüls gegenüber seinen Atomen« betrachten wir als das Hauptmerkmal des in jedem Molecüle construirten regulativen Mechanismus. In freieren Worten könnten wir sagen:

»Während die Atome eines Molecüls in jedem Augenblicke die ihnen »von den äusseren und inneren Kräften angewiesenen relativeu Positionen »einnehmen und im Verlaufe eines Zeitelementes aus einer gewissen geome»trischen Configuration in eine neue, von den nunmehrigen Werthen und »Richtungen der äusseren und inneren Kräfte ebenso nothwendig geforderte »und willkührlos bestimmte stereometrische Configuration auf gewissen »Bahnen übergehen, müssen wir in diesem Punkte ohnmächtig zusehen, wie »das Molecül zu jeder Zeit das ihm (nach dem unmittelbar vorher abge»laufenen mechanischen Vorgange) einzig und allein gemässe innere Axen»system in sich bestimmt findet, und machen dann, dem »Selbstbestimmungs»recht des Molecüles unter Molecülen« mit unserem Verstandesrechte gegen»über tretend, die erlaubte einzige Voraussetzung, dass die »Eigenbewegung dieser Axen, so wie sie niemals in der »Wirklichkeit willkührlich ist, auch niemals in der mathe»matischen Analyse undefinirt verbleibe«.

Und dieser Forderung kann man genügen durch unsere »Spannungsgleichungen«, welche, der Analysis selber abgewonnen, erfüllt sein müssen, wenn alle Bestimmungsstücke der inneren Bewegungen der Bestandtheile

eines Molecüles wenigstens durch Differentialgleichungen eine vollständig zureichende Definition der Gesetze ihrer Werthveränderungen erfahren sollen.

In diesen Gleichungen (56), die nach unserem Dafürhalten im ersten Augenblicke ihrer Geltung den Abschluss des Bildungsprocesses eines Molecüles und für eine endliche Zeitstrecke ihrer Richtigkeit die Fortdauer desselben ausdrücken, existiren gewisse Reste aus den Elementen jener Integrale, die wir — analog dem Integralausdruck der »lebendigen Kraft«, sofern dieselbe das Zeitintegral des bekannten Aggregates aus den Massen, den Geschwindigkeiten und den Beschleunigungen ist, — als Integralausdrücke der den verschiedenen möglichen inneren Bewegungsarten entsprechenden Formen der »centrifugalen Energie eines Molecüls bezüglich solcher fester Axen« zu definiren wagten, welche, einem festen orthogonalen Axensysteme immer parallel, mit ihrem Durchschnittspuncte d. h. dem Molecülmassenmittelpuncte fortgetragen werden. Dass sich nunmehr alle die Differential-Ausdrücke in (56) auf die jederzeit in ihm beweglichen Hauptaxen des Molecüls beziehen, ist unwesentlich für unsere jetzige Betrachtung. Einzig und allein ist nach unserem Ermessen der Umstand wesentlich, dass jede der Gleichungen (56), giltig für eine der drei Hauptaxen, eine gewisse elementare (d. h. in einem Zeitelement entstehende Veränderung der) Energie sich durch entgegengesetzte Werthe ihrer Theile zu annulliren zwingt. Aber diejenigen Terme in solchen Elementar-Ausdrücken von centrifugaler Energie, welche in den »Spannungsgleichungen« von der wirklich vorhandenen relativen Bewegung der Molecül-Bestandtheile herrühren, sind sammt und sonders Reste von der in § 25 durchgeführten partiellen Integration. Denn auch diejenigen Integrale, die wir (§ 25, 55) absonderten, lassen sich als Theile gewisser, hier nicht betrachteter, als Integrale dargestellter kinetischer Functionen erster Ordnung auffassen, deren eine wir aus dem Ausdruck § 27; 13 und den ihm analogen hätten bilden und zur partiellen Integration verwerthen können. Wir unterliessen aber diese Rechnung in der Ahnung, dass es sich hier um eine der schwierigsten Begriffsbestimmungen der Molecularmechanik, oder um eine dem mathematischen Verstande noch unvollständig aufgeschlossene (vgl. S. 89) Quelle von Arbeitskräften in dem Mechanismus chemischer Processe handle, nämlich um die strenge und klare Unterscheidung dessen, was man freie und was man gebundene centrifugale Energie in einem chemischen Molecül zu nennen hat.

Als freie kinetische (centrifugale) Energie betrachten wir vor Allem die in (8) gegebenen Ausdrücke der »Ausdehnungsspannkräfte eines Molecüls in Bezug auf seine Hauptaxen«. Denn wir können uns über ihre mechanische Wirksamkeit die anschauliche Vorstellung bilden, dass solche Spannkräfte, wenn sie nicht mehr unter abwechselnder Verdichtung und Ausdehnung des Molecüls innerhalb gewisser Grenzen von negativen zu positiven Werthen schwanken, dadurch, dass die Functionen A, B, Γ mit

der Zeit einmal ausserordentlich rasch zu wachsen beginnen und fortfahren, diejenigen ausserordentlichen Arbeitsleistungen in Ueberwindung äusserer Widerstände hervorbringen, die man sowohl bei der Ausdehnung von Molecül-Aggregaten durch die »Wärme«, als auch namentlich bei den bis zu einer sog. Explosion gesteigerten Zersetzungen so mannigfacher Molecüle wahrnimmt. Und darin, dass solche Spannkräfte zu allen Zeiten dem Molecüle vermöge der inneren Bewegung seiner Bestandtheile und vermöge seiner Rotation in Wahrheit eigenthümlich sind, wie sie denn auch wirklich jeder Zeit unter gewissen Bedingungen zur Wirksamkeit nach aussen gelangen können, suchen wir den Inhalt des Molecüls an freier centrifugaler Energie; wir denken uns aber solche — unter Umständen zu enormen Leistungen berufene — intramoleculare Arbeitskräfte für die Zeitstrecke, wo ein Molecül in seinem unversehrtem Zustande beharrt, nicht etwa vernichtet, d. h. $= 0$ geworden, sondern nur in entgegengesetzten, rasch abwechselnden Leistungen, wie es der unaufhörliche Wechsel von Ausdehnung und Verdichtung ist, nach aussen unwirksam gemacht oder, wenn wir den bildlichen Ausdruck wagen dürfen, »in sich zersplittert«, indem sie bald diese, bald jene zu bewirken durch die äusseren Gegenwirkungen angehalten werden. Andere von anderen in § 10 unterschiedenen Bewegungsarten herrührende Arten von freier centrifugaler Energie sind wegen ihrer Form als Determinanten (vgl. § 27) minder wichtig und verlieren, wie sich später ergeben wird, ihren Einfluss infolge der relativen Lage, welche die augenblickliche Rotationsaxe des Molecüles zu den Hauptaxen desselben immer einnimmt.

Als Elemente der gebundenen (kinetischen) centrifugalen Energie betrachten wir alle diejenigen Differentiale in (56), welche von der wirklichen Rotationsbewegung des ganzen Molecüls sowie von der Torsion und relativen Translation seiner Bestandtheile ihren Ursprung nehmen. Es sind dies für jedes Zeitelement unendlich kleine Energiegrössen, die nach unserer Vorstellung zu Arbeitsleistungen verbraucht werden, die dazu nöthig sind, um den regulativen Mechanismus im Innern des Molecüles stets und stetig in wiederkehrende Lagen zu verlegen. Man kann nun die Bahnen, welche von den Massenmittelpuncten der einzelnen Atome des Molecüls beschrieben werden und bisher stets auf die intramolecularen Hauptträgheitsaxen bezogen gedacht wurden, auf ein mit dem Molecüle fortschreitendes System von Axen transformirt annehmen, die im Raume unveränderliche Richtungen bewahren. Wenn wir nun die intramolecularen Bewegungen von diesem absoluten Standpuncte betrachten, können wir das den stationären Molecularbewegungen eigenthümliche, in unseren Spannungsgleichungen enthaltene Princip dahin aussprechen: *dass jene Energie-Elemente diejenige Arbeit zu leisten bestimmt erscheinen, welche erforderlich ist, um die Atome bei ihren intramolecularen Bewegungen von Augenblick zu Augenblick in neue Systeme von Bahnen überzulenken und dies zugleich mit der wesent-*

lichen Beschränkung zu thun, dass eine derartige continuirliche Variation der Bahnensysteme, verursacht durch die fortdauernde Einwirkung der äusseren störenden Kräfte, die Möglichkeit der Rückkehr zu einem früher einmal für einen Augenblick eingeschlagenen Bahnensysteme und damit den stationären intramolecularen Bewegungszustand niemals aufhebt.

Die von den äusseren aus der Ferne wirkenden Kräften verrichteten Arbeitsleistungen müssen also in der Hauptsache den Erfolg haben, dass sie auf die periodische Wiederkehr der variirten Bahnensysteme hinwirken, d. h. dass sie unter fortgesetzter Störung der ideellen Bahnen, welche die Atome unter dem alleinigen Einflusse intramolecularer Kräfte einschlagen würden, dieselben stets zur Vermeidung solcher Bahnensysteme zwingen, welche jene zu zwei extremen Configurationen führen könnten: eine davon wäre eine solche relative Anordnung der Atome, dass sich ihr Zusammenhang niemals wieder lösen liesse; die andere wäre eine solche momentane Position der Atome, dass dieselben bei einer noch einen Augenblick fortgesetzten Störung in solche Bahnen übergehen müssten, welche sie nothwendig von einander führen würden.

So erscheint denn die durch die »Spannungsgleichungen« ausgesprochene Forderung, an der wir als an dem Principe der Molecularbildung festhalten müssen, der bekannten Bedingung verwandt zu sein, welche man den »umkehrbaren Kreisprocessen« in der mechanischen Theorie der thermischen Zustandsänderungen eines Körpers auferlegt hat.

Indem sich aber, wie wir S. 117 ff. erörterten, die elementaren katalytischen Arbeitsleistungen in verschiedene Arten von Termen trennen liessen, welche theils der Annäherung oder Entfernung je zweier Atome, theils ihrer um einander erfolgenden Drehung entsprechen, könnten wir weitere Ausgangspuncte behufs einer genaueren Aufklärung über die Bedeutung der unserer ganzen Molecular-Theorie so überaus wesentlichen »Spannungsgleichungen« dadurch zu gewinnen versuchen, dass wir dieselben einer Spaltung unterwürfen, d. h. dass wir als wirkliche, in den Coordinaten und deren Differentialen ausgedrückte Werthe der kinetischen Energie-Elemente (53, 54, 55) diejenigen Theile der elementaren Molecularkräfte-Arbeiten betrachteten, welche wir in den Formeln (85, 86, 87) unterscheiden mussten.

Aber eine solche Spaltung wäre nicht frei von dem Vorwurf der Willkühr und alle darauf gegründeten Schlussfolgerungen wären wegen ihres hypothetischen Characters nur mit Vorsicht aufzunehmen.

Allein auch ohne diese Rechnungen muss die vergleichende Betrachtung der ursprünglichen, wie der aufgelösten Systeme (53; 54; 55) und (63, 68, 73; 80, 84, 86; 88) uns den Gedanken nahe legen, dass der Unterschied der drei hier nachgewiesenen Modificationen des stationären inneren Bewegungszustandes eines Molecüles in einem Ueberschuss oder einem Mangel an Torsionsenergie im Vergleich zu einem gewissen normalen Torsionszustande beruht, welcher letztere wahrscheinlich

durch die Spannungsgleichungen (4c) und die Spannkraftsintegrale (5c) characterisirt ist.

Uebrigens ist es nach den Rechnungen, die wir a. E. des 5. Cap. vollzogen, selbstverständlich, dass einem Ueberschuss resp. Mangel an »freier« intramolecularer Torsionsenergie, als welche die vorgekommenen Vielfachen der Grössen (12) betrachtet werden dürften, ein Mangel resp. Ueberschuss an »gebundener« Torsionsenergie in den Spannungsgleichungen entsprechen muss.

Nun aber kennt auch die Erfahrung verschiedene Modificationen des dynamischen Zustandes eines in seiner chemischen Zusammensetzung unversehrten Molecüles; denn nur in Abweichungen von dem gewöhnlichen oder normalen Zustande bestehen die polaren electrischen und magnetischen Zustände, die »allotropen« Zustände und die »optisch verschiedenen« Modificationen der Körper-Molecüle. Als wahrscheinlich dürfen wir es wohl bezeichnen, dass die hier als möglich nachgewiesenen und durch gewisse, in der Rechnung äusserst prägnante Unterschiede ausgezeichneten Molecülmodificationen eher auf die letzten beiden Classen beobachteter Erscheinungen hinweisen möchte, da die *allotropen Zustände* ebenso wie das *Vermögen gewisser Molecüle, die Polarisationsebenen der Lichtstrahlen entweder rechtsum oder linksum zu drehen*, als andauernde Eigenschaften auftreten. Ueberdies haben wir schon andere Vorstellungen über Electricität und Magnetismus angedeutet. Allein der mathematische Zusammenhang des Molecular-Problemes mit dem der Entstehung und Fortdauer der electrischen Polarität hat, um der tieferen Naturwahrheit willen, seine Wurzel nicht so sehr in analogen Formeln, als vielmehr in einheitlichen synthetischen Vorstellungen zu suchen.

§ 29. Es gilt jetzt, *die vollzähligen Grundgleichungen der Theorie der Variationen der inneren und äusseren mechanischen Energie eines chemischen Molecüls in ihrer Gesammtheit aufzustellen.*

Zur Definition der absoluten Translation eines Molecüls im Raume, wobei wir uns die Massen seiner einzelnen Atome und ebenso diejenigen der ihm angehörigen Aethermonaden in seinem augenblicklichen Schwerpuncte concentrirt vorstellen müssen, dienen die bekannten Differentialgleichungen (§ 13; 6) in der Form:

$$M \frac{d^2x}{dt^2} = X \qquad M \frac{d^2y}{dt^2} = Y \qquad M \frac{d^2z}{dt^2} = Z \tag{99}$$

In ihnen bedeuten jetzt: x, y, z die auf feste Axen bezogenen Coordinaten des mit der Gesammtmasse M des Molecüls behafteten Schwerpunctes desselben; X, Y, Z die Summen der nach den denselben Axen zerlegten Kräfte, welche, wie man sich vorstellen darf, von anderen Molecülen auf das eine betrachtete in den Richtungen der Linien ausgeübt werden, welche die Massenmittelpuncte jener resp. mit demjenigen des betrachteten verbinden. — In wie weit aber die eben angedeutete Vorstellung über die

Richtungslinien der zwischen je zwei Molecülen in Wechselwirkung geäusserten Kräfte berechtigt ist, soll erst im nächsten Capitel zur Untersuchung kommen. — Für jetzt genügt uns der bekannte Inhalt der Translationsgleichungen (99), dass »ein Molecül genau so wie ein noch nicht mit den characteristischen Molecular-Eigenschaften ausgestattetes Atomensystem sich im Raume in der Weise verschieht, als ob alle nach gewissen festen Richtungen zerlegten Kräfte, welche die einzelnen Molecül-Bestandtheile angreifen, ohne Aenderung ihrer Richtung in den Schwerpunct des ganzen Molecüls verschohen wären und diesen Punct, um welchen sich die Atome in festem Zusammenhange ordnen, allein zum Angriffspunct hesässen«.

Den bei einer solchen Verschiebung entstehenden Kräftepaaren werden wir sogleich die Stellung in anderen Gleichuugen anweisen, die ihnen vermöge ihres den Molecularzusammenhang entscheidenden Einflusses gehührt.

Zur Definition der inneren, d. h. der zum Massenmittelpuncte des Molecüls relativen und in den Richtungen der jeweiligen Hauptträgheitsaxen desselben gemessenen Verschiebungen der einzelnen Atommassenmittelpuncte dienen die ersten Gleichungen (1, 2) dieses Capitels. Da wir jedoch in Rücksicht auf eine *Prüfung unserer Molecular-Theorie an den Erfahrungs-Resultaten* diejenige Form der Differentialgleichungen bevorzugen zu müssen glauben, welche die bei irgend welchen Bewegungen zur Entstehung kommende mechanische Arbeit kennzeichnet, ziehen wir es an dieser Stelle vor, jene Gleichungen (1) in der Form zu präsentiren:

$$\text{(100a)} \qquad mu''du = \Xi du \qquad mv''dv = \Pi dv \qquad mw''dw = Z dw$$

worin wir verstehen: unter du, dv, dw die unendlich kleinen, auf die jeweiligen Molecül-Hauptaxen projicirten Verschiebungen des Massenmittelpunctes irgend eines der n Atome mit der Masse m; unter Ξ; Π, Z die auf einen solchen Massenmittelpunct und in denselben veränderlichen Axenrichtungen wirkenden Kräfte, welche sowohl von den übrigen Atomen desselben Molecüls, als auch besonders von denen anderer, nicht allzuferner Molecüle ausgehen; endlich unter u'', v'', w'' die in den beweglichen inneren Axenrichtungen gemessenen Beschleunigungen, wie sie analog der rechten Seite von (2) durch (§ 11; 19) definirt sind. Man hat also als linke Seiten in den Gleichungen (100 a) gewisse Aggregate von Arbeitselementen, wie:

$$\text{(100b)} \qquad mu''du = m\frac{d^2u}{dt^2}du + 2m\left(k\frac{dw}{dt} - l\frac{dv}{dt}\right)du + m\left(\frac{dk}{dt}w - \frac{dl}{dt}v\right)du$$
$$+ mh(kv + lw)du - m(k^2 + l^2)udu$$

Für die n Atome des Molecüles gieht es also $3n$ gewöhnliche Differentialgleichungen von der Form (100 a, b); diese Bewegungsgleichungen werden aber, wofern das Atomensystem wirklich in ein beharrliches Molecül übergegangen ist, nach unserer Theorie durch eine der drei Gruppen von

»Spannungsgleichungen« (4a, b, c) ergänzt, welche wir in ihrer neuen gleichfalls auf den Begriff der mechanischen Arbeit gegründeten Form in den Gleichungen (56a, b, c) zu formuliren nöthig fanden. Wir verbinden also mit den 3n Gleichungen (100) für jedes Moleeül — zur Unterscheidung seiner drei möglichen Modificationen — entweder das erste (A) oder das zweite (B) oder das dritte (C) System von je 3 Spannungsgleichungen:

$$\begin{cases} d\mathfrak{P}_u + dP_u^{(1)} + dP_u^{(2)} + dP_u^{(3)} + \Sigma(v dZ - w dH) + \Sigma(\alpha_0 dL + \alpha_0' dM + \alpha_0'' dN) = 0 \\ \text{ergänzt durch } (52,\ 53a,\ 54a,\ 55a) \end{cases} \quad (101A)$$

$$\begin{cases} d\mathfrak{P}_u + d\Pi_u^{(1)} + d\Pi_u^{(2)} + d\Pi_u^{(3)} + \Sigma(v dZ - w dH) + \Sigma(\alpha_0 dL + \alpha_0' dM + \alpha_0'' dN) = 0 \\ \text{ergänzt durch } (52,\ 53b,\ 54b,\ 55b) \end{cases} \quad (101B)$$

$$\begin{cases} d\mathfrak{P}_u + d\mathfrak{Q}_u^{(1)} + d\mathfrak{Q}_u^{(2)} + d\mathfrak{Q}_u^{(3)} + \Sigma(v dZ - w dH) + \Sigma(\alpha_0 dL + \alpha_0' dM + \alpha_0'' dN) = 0 \\ \text{ergänzt durch } (52,\ 53c,\ 54c,\ 55c) \end{cases} \quad (101C)$$

Endlich kommen noch für die innerhalb des Molecular-Verbandes fortbestehende selbeigene Rotation der einzelnen chemischen Atome um ihre Massenmittelpuncte die im § 13; 33 gegebenen Differentialgleichungen zur äussersten Vervollständigung in Betracht; wir haben demnach:

$$\begin{aligned} A\frac{dh}{dt} + kl(C - B) - L &= 0 \\ B\frac{dk}{dt} + lh(A - C) - M &= 0 \\ C\frac{dl}{dt} + hk(B - A) - N &= 0 \end{aligned} \quad (102)$$

Diese Relationen enthalten die allgemeinen Gesetze, nach welchen die Drehungsgeschwindigkeiten h, k, l der einzelnen Atome um ihre Hauptträgheitsaxen, in Bezug auf welche diese resp. die (verschiedenen) constanten Trägheitsmomente A, B, C besitzen, unter dem Einflusse der aus der Ferne her geäusserten beschleunigenden Drehungsmomente variiren.

Ausser den voranstehenden Grundgleichungen (100, 101, 102), deren wir also die nöthige Anzahl für jedes abgesonderte oder nicht abgesonderte Molecül besitzen, kennen wir noch ein System von drei Differentialgleichungen zweiter Ordnung, welche wir unter dem Namen der »Differentialgleichungen der Drehung eines Atomensystemes« in § 13; 32 aufgestellt haben. Da nun dieselben unserem Molecularprobleme durchaus wesentlich sind, weil sie schon für ein blosses Atomensystem ihre vollberechtigte Geltung haben und demnach unseren jetzigen Schlussfolgerungen neben den für ein beharrendes Molecül als giltig angenommenen »Spann-

kraftsintegralen« zur Grundlage dienen sollen, lassen wir sie folgen in der alten Form

$$(103)\quad \begin{aligned} &\frac{dA}{dt}h + A\frac{dh}{dt} + \frac{dU'}{dt} + kl(\Gamma - B) + kW' - lV' - A = 0 \\ &\frac{dB}{dt}k + B\frac{dk}{dt} + \frac{dV'}{dt} + lh(A - \Gamma) + lU' - hW' - M = 0 \\ &\frac{d\Gamma}{dt}l + \Gamma\frac{dl}{dt} + \frac{dW'}{dt} + hk(B - A) + hV' - kU' - N = 0 \end{aligned}$$

Bezüglich der mechanischen Bedeutung der in diesen Gleichungen enthaltenen kinetischen und dynamischen Functionen bemerken wir nur, dass unsere früheren Bezeichnungen und Begriffsbestimmungen (in §. 13) für dieselben auch jetzt noch unverändert gelten; wir verstehen also namentlich unter A, M, N die lediglich von äusseren Kräften hervorgebrachten Drehungsmomente, welche die Rotation und zum Theil auch die innere Torsion des als blosses Atomensystem betrachteten Molecüls sich mit einer gewissen Beschleunigung vollziehen machen.

Wir haben es aus triftigen Gründen abgelehnt (§ 26; S. 80), diese Differentialgleichungen (103) denjenigen der inneren relativen Bewegungen (100) als eine wesentliche d. h. als eine auf die Definition der hinreichenden und nothwendigen Bedingungen der Molecül-Bildung berechnete Ergänzung an die Seite zu stellen. Und in der That, abgeleitet aus den Bewegungsgleichungen (1) zunächst durch »Bildung der drei aus den Kräften und intramolecularen Coordinaten für jedes einzelne Atom denkbaren Determinanten« und »Summation aller derartiger Resultate für je eine der Molecül-Hauptaxen«, können diese Gleichungen (103) nicht anders betrachtet werden, wie als eine möglicherweise zur Integration geeignete Zusammenfassung der analytisch-mechanischen Merkmale der inneren relativen Bewegungen eines blossen Systemes, welches noch nicht die besonderen Molecular-Eigenschaften angenommen hat. Wenn wir dennoch die Gleichungen (102), welche, wie § 13; S. 35 angedeutet wurde, aus (103) durch gewisse Voraussetzungen abgeleitet werden können, als vollwichtige Differentialgleichungen jetzt hierher genommen haben, um durch sie die »selbständige Rotation der einzelnen chemischen Atome innerhalb des Molecular-Verbandes« genau zu definiren, so durften wir dies grade aus demselben Grunde thun, aus welchem wir die Gleichungen (103) als untauglich zur mathematischen Definition des Ueberganges verwerfen mussten, den ein durch irgend welche Umstände einmal zur inneren Wechselwirkung gelangtes Atomensystem unter günstigen, durch die »Spannungsgleichungen« definirten Umständen bis zur Vollendung des stationären Molecularzustandes in sich erfährt. Denn eben dadurch, dass wir jedes chemische Atom als ein starres Monadensystem betrachten, werden die Gleichungen (102) dazu geeignet, uns die Gesammtheit aller derjenigen Differentialgleichungen vertretend darzu-

stellen, welche sich sonst für alle in ihrer Vereinzelung gedachten Monaden eines Atomes zur Definition derjenigen Bewegungen aufstellen liessen, welche von diesen unveränderlich mit einander verbundenen Monaden in Bezug auf eine einzige unter ihnen ausgeführt werden, die grade — irgendwann und dann für alle Zeit — zum Massenmittelpuncte des Atomes wurde. Wenn ferner eben wegen der unveränderlichen Anordnung aller Monaden eines Atomes keine gespanntere Forderung gestellt werden kann, als: »die selbständigen Rotationsgeschwindigkeiten eines Atomes und die Richtungscosinus seiner Hauptaxen in Function der Zeit zu bestimmen«, so lässt sich wenigstens behaupten, dass die drei Gleichungen (102) zur vollständigen analytischen Grundlage dieses Problemes dann ausreichen würden, wenn die Kräftepaare L, M, N als Functionen der Zeit gegeben wären. Nicht so dagegen die Gleichungen (103), welche, wenn man auch die Drehungsmomente $\varLambda$, M, N als gegebene Functionen der Zeit betrachten dürfte, eine übergrosse Anzahl von zu bestimmenden kinetischen Functionen einschliessen, nämlich: die 3 *Rotationsgrössen* (§ 14; 43), ferner die 3 *Torsionsgrössen* (§ 14; 38), endlich die 3 *Rotationsgeschwindigkeiten* (§ 11; 11). Aber ein System von drei gewöhnlichen Differentialgleichungen erster Ordnung, wie es dann die Gleichungen (103) für die genannten 9 Grössen werden, welche selbst wieder als kinetische Functionen (oder als Differentialausdrücke) erster Ordnung definirt wurden, ist durchaus unzureichend, dieselben als Functionen der Zeit vollständig bestimmt auch nur zu denken.

Nun hatten wir aber seit dem Anfang dieser Untersuchungen nicht im entferntesten die Absicht, auf die Einzel-Bestimmung der in übergrosser Anzahl vorhandenen Veränderlichen zu dringen; vielmehr beherrschte uns nur der bei weitem realistischere Gedanke, diejenigen kinetischen und dynamischen Functionen, von welchen alle denkbaren mechanischen Arbeitsleistungen bei chemischen Molecülen abhängen, in ihrer den wahrnehmbaren und messbaren Totaleindruck bestimmenden Gesammtheit aufzusuchen, sie dann genau begrifflich und calculativ zu bestimmen und endlich aus den durch Umbildung der alten gewonnenen neuen Principien der Molecular-Mechanik Systeme von Grundgleichungen zu formuliren, die kraft ihrer in vollster Strenge und Allgemeinheit durchgeführten Entwickelung die ursächliche Erklärung der thatsächlichen Wirklichkeiten der Chemie-Physik zu liefern im Stande wären.

Desshalb verfolgten wir den Gedanken, dass auch die aus den Centrifugalkräften entspringenden mechanischen Arbeitsgrössen zu untersuchen seien, bis zu dem Wendepuncte der Erfindung unserer Spannkraftsintegrale (5a, b, c), welche im Falle der Erfüllung der entsprechenden Spannungsgleichungen (4a, b, c oder 101 A, B, C) d. h. im Falle des beharrlichen Bestehens eines chemischen Molecüls die Grundgesetze derjenigen nothwendig periodischen Variationen enthalten müssen, deren die centrifugale Energie desselben fähig ist.

In Rücksicht auf die besondere Form der Spannkraftsintegrale bilden wir jetzt aus den Gleichungen (102) und (103) ein anderes System von Relationen, welches ebenso wie jene die Gesammtheit aller zu Atomen unveränderlich verbundenen Stoffmonaden eines Molecüls umfasst.

Wir multipliciren nämlich die Gleichungen (102) zuerst der Reihe nach mit den Cosinus a_0, a_0', a_0'' derjenigen Winkel, welche die drei Hauptaxen eines Atomes mit der ersten Hauptaxe des Molecüles machen und bilden die Summe aller derartigen Gleichungen für alle Atome desselben Molecüls; das Resultat, welches sich allein auf die u-Axe des Molecüls bezieht, fügen wir zur linken Seite der ersten Gleichung (103) hinzu und erhalten so den Ausdruck

$$\mathbf{L} = \frac{dA}{dt}h + A\frac{dh}{dt} + \frac{dU'}{dt} + kl\,(\Gamma - B) + kW' - lV'$$

$$(104\,a) \qquad + \Sigma\left\{a_0 A \frac{dh}{dt} + a_0' B \frac{dk}{dt} + a_0'' C \frac{dl}{dt}\right\} + \Sigma\left\{a_0 kl(C - B) + a_0' lh\,(A - C) + a_0'' hk\,(B - A)\right\}$$

$$- A - \Sigma(a_0 L + a_0' M + a_0'' N)$$

Diesem Ausdruck $\mathbf{L}$ entsprechen zwei andere ähnliche Aggregate $\mathbf{M}$, $\mathbf{N}$ bezüglich der v-, w-Axe, die wir in ähnlicher Weise gebildet denken. Dann giebt es drei Differentialgleichungen zweiter Ordnung, nämlich:

$$(104\,b) \qquad \mathbf{L} = 0 \qquad \mathbf{M} = 0 \qquad \mathbf{N} = 0$$

welche *unter Abstraction von den characteristischen Moleculareigenschaften* gleichzeitig zur Erfüllung gebracht werden sowohl durch die Rotation des Atomensystemes, an welcher alle seine (auf ihre Massenmittelpuncte reducirt gedachten) Atome gleichen Antheil nehmen und die (in Abweichungen von der gemeinsamen Rotation bestehende) Torsion gewisser Atome, als auch noch besonders durch die selbständige Rotation der in gewissem Maasse ausgedehnten chemischen Atome um ihre Massenmittelpuncte.

Nun aber bestehen nach unserer Theorie die characteristischen Eigenschaften eines beharrlichen chemischen Molecüles, das sich aus einem Atomensystem entwickelt hat, im Grunde darin, dass in der ersten seiner Modificationen z. B. für dieselbe u-Axe nach (§ 25; 101 a) der Ausdruck

$$G_u = \frac{1}{2}\frac{dA}{dt}h + kl\,(\Gamma - B)$$

$$(105\,a) \qquad + \Sigma\left\{a_0 kl\,(C - B) + a_0' lh\,(A - C) + a_0'' hk\,(B - A)\right\}$$

$$- A - \Sigma\,(a_0 L + a_0' M + a_0'' N)$$

einen periodisch mit der Zeit veränderlichen Werth annimmt und zwar nach der Formel

$$(105\,b) \qquad G_u = Ca + C'a' + C''a'' = \mathbf{C}.\cos\,(\mathbf{C}, u)$$

nur von gewissen Constanten und den Richtungscosinus der u-Axe des Molecüles abhängt.

Folglich besteht für jedes chemische Molecül (in seiner *ersten* Modification) ein neues System von drei Relationen, analog der ersten unter ihnen, die wir erhalten, indem wir »die totale, theils von der wirklichen Bewegung, theils von den wirkenden Kräftepaaren herrührende centrifugale Molecular-Energie in Bezug auf die u-Axe« d. h. den Ausdruck (105a) nebst seinem für die Dauer der Beharrung des Molecüles geltenden Werthe (105b) von der linken Seite (104a) der ersten unter den Relationen (104h) in Abzug bringen. So entsteht das neue Aggregat

$$\mathcal{G}_u = \frac{1}{2}\frac{dA}{dt}h + A\frac{dh}{dt} + \frac{dU'}{dt} + kW' - lV' + \Sigma\left\{a_0 A\frac{dh}{dt} + a_0' B\frac{dk}{dt} + a_0'' C\frac{dl}{dt}\right\} \qquad (106\,a)$$

welches, einfacher als (105a) weder »die durch die Rotation des Molecüls um seine u-Axe entwickelte centrifugale Energie« (9), noch »die auf dieselbe Molecül-Hauptaxe projicirten Spannkräfte der selbständigen Drehungen aller seiner einzelnen Atome« (11) mehr enthält. Aber ungleich wichtiger ist der Umstand, dass auch diejenigen der Kräftepaare (14) und der Drehungsmomente-Summen (15), welche auf dieselbe Axe gehen, aus jenem Ausdruck der »totalen centrifugalen Energie um die u-Axe« jetzt beseitigt worden sind. Also hat der Rest (106a), begleitet von den ihm analogen Aggregaten, stets den Werth:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_u &= -(C\alpha + C'\alpha' + C''\alpha'') = -\mathbf{C}.\cos(\mathbf{C}, u) \\ \mathcal{G}_v &= -(C\beta + C'\beta' + C''\beta'') = -\mathbf{C}.\cos(\mathbf{C}, v) \\ \mathcal{G}_w &= -(C\gamma + C'\gamma' + C''\gamma'') = -\mathbf{C}.\cos(\mathbf{C}, w) \end{aligned} \qquad (106\,h)$$

Ferner hat für den inneren beharrlichen Molecular-Bewegungszustand in seiner *zweiten* Modification nach (§ 25; 101b, a) die um die u-Axe wirkende totale centrifugale Energie

$$X_u = \frac{1}{2}\frac{dA}{dt}h + kl(\Gamma - B) + kW' - lV' + \Sigma\left\{a_0 kl(C - B) + a_0' lh(A - C) + a_0'' hk(B - A)\right\} - A - \Sigma(a_0 L + a_0' M + a_0'' N) \qquad (107\,a)$$

stets den periodischen, mit denselben Winkelcosinus variirenden, aber etwa von anderen Constanten abhängigen Werth

$$X_u = K\alpha + K'\alpha' + K''\alpha'' = \mathbf{K}\cos(\mathbf{K}, u) \qquad (107\,h)$$

Subtrahirt von (104a) liefert dieser Spannkrafts-Ausdruck (107a) ein mit (106a) correspondirendes neues Aggregat

$$
\begin{aligned}
\mathcal{X}_u = \frac{1}{2}\frac{dA}{dt}\,h + A\,\frac{dh}{dt} + \frac{dU'}{dt} \\
+ \Sigma\left\{a_0 A\,\frac{dh}{dt} + a_0' B\,\frac{dk}{dt} + a_0'' C\,\frac{dl}{dt}\right\}
\end{aligned}
\tag{108a}
$$

welches, verbunden mit den in Gedanken gebildeten, den beiden anderen Molecül-Hauptaxen angehörigen conformen Aggregaten, den Beziehungen gehorcht:

$$
\begin{aligned}
\mathcal{X}_u &= -(K\alpha + K'\alpha' + K''\alpha'') = -\mathbf{K}\cos(\mathbf{K},u) \\
\mathcal{X}_v &= -(K\beta + K'\beta' + K''\beta'') = -\mathbf{K}\cos(\mathbf{K},v) \\
\mathcal{X}_w &= -(K\gamma + K'\gamma' + K''\gamma'') = -\mathbf{K}\cos(\mathbf{K},w)
\end{aligned}
\tag{108b}
$$

Endlich gelten für die *dritte* Modification der einem Molecüle eigenthümlichen stationären inneren Bewegungen nach (§ 25; 112 u. 101a) drei Relationen, deren erste dem Spannkrafts-Ausdruck

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{A}_u = \frac{1}{2}\frac{dA}{dt} + kl\,(\Gamma - B) + \frac{1}{2}\,(kW' - lV') \\
+ \Sigma\left\{a_0 kl\,(C - B) + a_0' lh\,(A - C) + a_0'' hk\,(B - A)\right\}
\end{aligned}
\tag{109a}
$$

den von einer dritten Constanten-Reihe abhängenden periodischen Werth

$$
\mathfrak{A}_u = \mathfrak{C}\alpha + \mathfrak{C}'\alpha' + \mathfrak{C}''\alpha'' = \mathfrak{C}\cos(\mathfrak{C},u)
\tag{109b}
$$

für die Dauer der Beharrung des Molecüles anweist. Und dieser Ausdruck (109a), gleichfalls von dem Aggregate (104a) in Abzug gebracht, ergiebt den Rest

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{X}_u = \frac{1}{2}\frac{dA}{dt}\,h + A\,\frac{dh}{dt} + \frac{dU'}{dt} + \frac{1}{2}\,(kW' - lV') \\
+ \Sigma\left\{a_0 A\,\frac{dh}{dt} + a_0' B\,\frac{dk}{dt} + a_0'' C\,\frac{dl}{dt}\right\}
\end{aligned}
\tag{110a}
$$

und dann noch für sich und die beiden ihm ähnlichen Reste die Relationen:

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{X}_u &= -(\mathfrak{C}\alpha + \mathfrak{C}'\alpha' + \mathfrak{C}''\alpha'') = -\mathfrak{C}\cos(\mathfrak{C},u) \\
\mathfrak{X}_v &= -(\mathfrak{C}\beta + \mathfrak{C}'\beta' + \mathfrak{C}''\beta'') = -\mathfrak{C}\cos(\mathfrak{C},v) \\
\mathfrak{X}_w &= -(\mathfrak{C}\gamma + \mathfrak{C}'\gamma' + \mathfrak{C}''\gamma'') = -\mathfrak{C}\cos(\mathfrak{C},w)
\end{aligned}
\tag{110b}
$$

Als vollzähliges System der *Grundgleichungen unserer Theorie der Variationen der inneren mechanischen Energie eines chemischen Molecüles* betrachten wir jetzt

I. die Gleichungen (100), welche ganz besonders die bei der Verschiebung der Atommassenmittelpnncte in den Richtungen der in ihm beweglichen Hauptaxen des Molecüles geleistete Arbeit bestimmen.

II. die eine oder die andere Gruppe von Spannkraftsintegralen (105 b, 107b, 109b), welche die durch den Molecularverband den inneren Bewegungen eines Atomensystemes anferlegte Beschränkung definiren.

III. die eine oder die andere (der vorigen entsprechende) aus den neuen Formelgruppen (106 b, 108 b, 110 b) deren jede — für eine gewisse Art des intramolecnlaren Bewegungszustandes — vornehmlich die Bescbleunigungen determinirt, welche die Gesammtrotation des Molecüles und die für jedes Atom besondere Torsion und Eigenrotation erfahren dürfen, wenn sie den Molecularverband nicht gefährden sollen.

Endlich dienen noch zur Definition derjenigen Veränderungen, welche die äussere mechanische Energie eincs Molecüls erleiden kann, die bisher bei molecular-mechanischen Problemen vorzugsweise zu Grnnde gelegten Differentialgleichungen (99), welche für die absolute Translation des Massenmittelpunctes eines (mit anderen in gewisser Weise aggregirten) Molecüles immer giltig bleiben. Desshalb ist auch die bei der absoluten Verschiebung des Massenmittelpunctes eines Molecüles geleistete Arbeit zu bestimmen durch die aus (99) in bekannter Weise abgeleitete Formel:

$$M\left\{\frac{d^2x}{dt^2}dx + \frac{d^2y}{dt^2}dy + \frac{d^2z}{dt^2}dz\right\} = Xdx + Ydy + Zdz \tag{111}$$

Indem wir aber hier hauptsächlich die Veränderungen des inneren Bewegungszustandes eines Molecüles untersuchen, addiren wir, um dafür die nöthigen Bestimmungsgleichungen zu erhalten, zuerst die für jedes Atom des Molecüls bestehenden drei elementaren Arbeitsausdrücke (100 b) und bilden die Summe aller Resultate für alle in jenem enthaltenen Atome. Beachten wir dabei die auf S. 46 schon gemachten Bemerkungen, so ergiebt sich — jedoch nur für die Molecül-Hauptaxen — die neue Relation:

$$\begin{aligned} &\Sigma m\left\{\frac{d^2u}{dt^2}du + \frac{d^2v}{dt^2}dv + \frac{d^2w}{dt^2}dw\right\} \\ &+ \{dh.U' + dk.V' + dl.W'\} \\ &- \frac{1}{2}\{dA.h^2 + dB.k^2 + d\Gamma.l^2\} \quad = \Sigma\{\Xi dn + H dv + Z dw\} \end{aligned} \tag{112}$$

Zweitens projiciren wir den Ausdruck (105 a), also »die totale centrifugale Energie des Molecüls in Bezug auf dessen u-Axe« und die ihr analogen Spannkräfte auf die augenblickliche Rotationsaxe des Molecüls, welche letztere mit dessen Hauptaxen Winkel von den Cosinus $h:\theta$, $k:\theta$, $l:\theta$ bildet; in der Summe dieser Projectionen erhalten wir also »die centrifu-

gale Energie des Molecüls in Bezug auf seine Drehungsaxe«, d. h. die Grösse

$$G = \frac{1}{\theta} (hG_u + kG_v + lG_w)$$

von dem Werthe

$$\begin{aligned} G = \frac{1}{2\theta} \left\{ \frac{dA}{dt} h^2 + \frac{dB}{dt} k^2 + \frac{d\Gamma}{dt} l^2 \right\} \\ + \frac{1}{\theta} \Sigma \left\{ h_0 . kl (C - B) + k_0 . lh (A - C) + l_0 . hk (B - A) \right\} \\ - \frac{1}{\theta} (hA + kM + lN) - \frac{1}{\theta} \Sigma (h_0 L + k_0 M + l_0 N) \end{aligned} \tag{113a}$$

indem wir zugleich durch die für jedes Atom besonderen Grössen

$$h_0 = \alpha_0 h + \beta_0 k + \gamma_0 l \qquad k_0 = \alpha_0' h + \beta_0' k + \gamma_0' l \qquad l_0 = \alpha_0'' h + \beta_0'' k + \gamma_0'' l$$

»die in den Richtungen der Hauptaxen jedes einzelnen Atomes geschätzten Componenten der einen resultirenden Rotationsgeschwindigkeit θ des ganzen Molecüls« repräsentiren. Der periodische Werth jedoch, welchen der Spannkrafts-Ausdruck (113a) für ein unversehrtes Molecül beständig hat, ist nach (105b) gegeben durch:

$$G = \frac{1}{\theta} (Ch_x + C'k_y + C''l_z) = \mathbf{C} \cos(\mathbf{C}, \theta) \tag{113b}$$

wenn wir unter h_x, k_y, l_z »die auf Axen von fester Richtung bezüglichen Componenten von θ« mit steter Rücksicht auf die vielfache Gleichheit

$$\theta^2 = h^2 + k^2 + l^2 = h_0^2 + k_0^2 + l_0^2 = h_x^2 + k_y^2 + l_z^2 \tag{114}$$

verstehen und zugleich das Spannkraftsmaximum (28) und den Winkel $(\mathbf{C}, \theta)$ einführen, welche die Hauptspannkraftsaxe des Molecüls (für die hier in Frage stehende Art seines inneren Zusammenhanges) mit der Drehungsaxe desselben bildet.

Jetzt aber sehen wir, dass die für die beiden anderen Arten des stationären inneren Molecular-Bewegungszustandes angegebenen Spannkräfte (107a, 109a) in der Summe ihrer Projectionen auf die Molecül-Rotationsaxe eine Grösse liefern, die sich von dem Aggregate (113a) gar nicht mehr unterscheidet.

Folglich kann der Unterschied der beiden anderen Molecül-Modificationen von der ersten — wenn wir ein Molecül im Raume betrachten, ohne auf die besonderen Lagen seiner Hauptaxen und ohne auf die Werthe der durch Rotation und Torsion um diese Axen entwickelten Spannkräfte Rücksicht zu nehmen — einzig darin bestehen, dass in den periodischen

Werth (113b) statt **C** *nur die etwa anderswerthigen Spannkraftsmaxima* **K** *(30) oder* **𝕮** *(32) und die vielleicht nach anderen Gesetzen mit der Zeit veränderlichen Winkel* $(\mathbf{K}, \theta)$ *oder* $(\mathfrak{C}, \theta)$ *eingehen, welche in diesen Fällen die Hauptspannkraftsaxe des Molecüles mit seiner Rotationsaxe machen könnte.*

Demnach dürfen wir den Ausdruck (113a) für alle Fälle bezeichnen als »die totale centrifugale Energie eines chemischen Molecüls in Bezug auf seine jeweilige Drehungsaxe«. Derselbe enthält überhaupt nur erste Differentialquotienten und die ihnen zu Grunde liegenden ursprünglichen Veränderlichen. Die Grenzen seiner Variation sind für die Dauer der Existenz des Molecüls constant und diese Variation darum nothwendig periodischer Natur. Wir betrachten die Relation (113b) als Ausdruck des den dynamischen Beharrungszustand eines chemischen Molecüles beherrschenden Grundgesetzes der Erhaltung seiner centrifugalen Energie.

Wir werden die Bedeutung des ersten Theils der Grösse (113a), in welcher keine Coordinatenrichtung mehr vor den übrigen bevorzugt ist, und von welcher daher das absolute Verhalten eines Molecüls im Raume abhängt, in diesem § in gebührender Weise zu würdigen versuchen.

Wenn wir die drei Aggregate von der Form (106a) oder (108a) oder (110a) auf dieselbe Drehungsaxe projiciren und die Summe der drei Producte nehmen, ereignet sich ähnliches, indem in allen drei Fällen derselbe Ausdruck resultirt:

$$
\begin{aligned}
\mathcal{G} = \; & \frac{1}{2\theta}\left\{\frac{dA}{dt}h^2 + \frac{dB}{dt}k^2 + \frac{d\Gamma}{dt}l^2\right\} + \frac{1}{\theta}\left\{Ah\frac{dh}{dt} + Bk\frac{dk}{dt} + \Gamma l\frac{dl}{dt}\right\} \\
& + \frac{1}{\theta}\left\{h\frac{dU'}{dt} + k\frac{dV'}{dt} + l\frac{dW'}{dt}\right\} \\
& + \frac{1}{\theta}\,\Sigma\left\{h_0 . A\frac{dh}{dt} + k_0 . B\frac{dk}{dt} + l_0 . C\frac{dl}{dt}\right\}
\end{aligned} \tag{115a}
$$

Aber die möglichen Veränderungen dieser Grösse sind stets, so lange das Molecül in seiner unversehrten mechanischen Verfassung beharrt, an die Relation gebunden:

$$\mathcal{G} = -\mathbf{C}.\cos(\mathbf{C}, \theta) \tag{115b}$$

auf deren rechter Seite sich der Unterschied der drei Molecül-Modificationen wieder durch verschiedene Werthe der Constante **C** geltend machen kann.

Wir dürfen es also als eine characteristische Eigenthümlichkeit des inneren regulativen Mechanismus eines Molecüls, wie es auch immer modificirt sein möge, betrachten, dass seine augenblickliche Drehungsaxe sich immer gegen seine Hauptaxen in einer solchen Lage einstellt, dass die

unter (9) und (12) erörterten Spannkräfte der Rotation und Torsion in Bezug auf jene Rotationsaxe eine centrifugale Energie ergeben, die identisch Null wird.

Es geziemt sich ferner in den Relationen (111, 112, 113 b, 115 b), um sie in ihrer characteristischen Form noch gedrängter darzustellen, die den wirklichen Bewegungsarten entsprechenden Energie-Differentiale zu unterscheiden:

$$dT = M\left\{\frac{d^2x}{dt^2}dx + \frac{d^2y}{dt^2}dy + \frac{d^2z}{dt^2}dz\right\} \quad \text{wo } T = \frac{M}{2}\left\{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right\}$$

$$d\mathit{T} = \Sigma m\left\{\frac{d^2u}{dt^2}du + \frac{d^2v}{dt^2}dv + \frac{d^2w}{dt^2}dw\right\} \text{wo } \mathit{T} = \Sigma\frac{m}{2}\left\{\left(\frac{du}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dv}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dw}{dt}\right)^2\right\}$$

(116)

$$dP_v = \frac{1}{2}(dA.h^2 + dB.k^2 + d\Gamma.l^2) \qquad dE_v = h.dU' + k.dV' + l.dW'$$

$$dP_w = \quad Ah\,dh \; + Bk\,dk \; + \Gamma l\,dl \qquad dE_w = dh.U' + dk.V' + dl.W'$$

nnd rücksichtlich der vier letzten Elemente noch zn setzen:

$$dP = dP_v + dP_w \qquad \text{und} \quad dE = dE_v + dE_w$$

(116) $$\text{wobei} \quad P = \frac{1}{2}(Ah^2 + Bk^2 + \Gamma l^2) \quad \text{und} \quad E = U'h + V'k + W'l$$

Dann müssen wir (im Rückblick auf die mechanischen Begriffsbestimmungen im § 18) definiren:

dT als die unendlich kleine Aenderung der äusseren Bewegungsenergie T des Molecüles;

$d\mathit{T}$ als die unendlich kleine Aenderung desjenigen Theiles T der inneren Bewegungsenergie des Molecüles, welcher in der lebendigen Kraft der zu seinem Massenmittelpuncte und seinen als ruhend gedachten Hauptaxen relativen Translation aller seiner einzelnen Atome besteht;

dP_v als eine unendlich kleine partielle Aenderung der (gleichfalls zur inneren Bewegungsenergie zu rechnenden) lebendigen Kraft der Rotation P des Molecüles, vorausgesetzt jedoch, dass dieser Zuwachs nur von den Aenderungen der Ausgedehntheit des Molecüles herrührt;

dP_w dagegen als ein solcher unendlich kleiner partieller Zuwachs derselben molecularen Rotationsenergie P, welcher nur durch die Beschleunigung der Umdrehung des Molecüls hervorgerufen wird;

dE_v als eine solche unendlich kleine partielle Aenderung, welche die lebendige Kraft E der intramolecularen Torsionen dann erfährt, wenn sich nur die Abstände der einzelnen Atommassenmittelpuncte von den Molecül-Hauptaxen und die besonderen Torsionsgeschwindigkeiten derselben Schwerpuncte verändern;

dE_w dagegen als denjenigen unendlich kleinen partiellen Zuwachs der in-

tramolecularen Torsionsenergie E, welcher allein von einer Beschleunigung der Rotation des ganzen Molecüles herrührt.

dP resp. dE als die vollständigen oder totalen unendlich kleinen Aenderungen der lebendigen Kraft der Rotation resp. Torsion des Molecüles.

Indem wir von diesen Definitionen Gebrauch machen und die Relationen (111) und (112) nnverändert wiedergeben, dagegen die Gleichungen (113b) und (115b) mit θ multiplicirt denken, können wir die Fundamentalgleichungen der Molecularmechanik ebenmässig also darstellen:

$$\begin{aligned} &\text{a)} \quad dT = Xdx + Ydy + Zdz \\ &\text{b)} \quad dT + dE_v - dP_v = \Sigma \{\Xi du + H dv + Z dw\} \\ &\text{c)} \quad dP_v + dQ = A du + M dv + N dw + C du_x + C' dv_y + C'' dw_z \\ &\qquad\qquad + \Sigma \{L du_0 + M dv_0 + N dw_0\} \\ &\text{d)} \quad dP + dE_v + dR_0 = -\{C du_x + C' dv_y + C'' dw_z\} \end{aligned} \tag{117}$$

Hier haben wir auf den linken Seiten noch ausser (116) zur Abkürzung gesetzt:

$$\text{a)}\ dQ = \Sigma \begin{vmatrix} du_0, & dv_0, & dw_0 \\ h, & k, & l \\ Ah, & Bk, & Cl \end{vmatrix} = Q'.dt \qquad \text{b)}\ Q' = \Sigma \begin{vmatrix} h_0, & k_0, & l_0 \\ h, & k, & l \\ Ah, & Bk, & Cl \end{vmatrix}$$

$$\text{c)}\ dR_0 = \Sigma \{h_0 . A dh + k_0 . B dk + l_0 . C dl\} \tag{118}$$

Auf den rechten Seiten von (117) aber sind aus Gründen der Kürze und Gleichförmigkeit die Winkelelemente eingeführt:

$$\begin{array}{lll} du = hdt & du_x = h_x dt & du_0 = h_0 dt \\ \text{a)}\ dv = kdt & \text{b)}\ dv_y = k_y dt & \text{c)}\ dv_0 = k_0 dt \\ dw = ldt & dw_z = l_z dt & dw_0 = l_0 dt \end{array} \tag{119}$$

Es bedeuten also

du, dv, dw die Winkelelemente, um welche je eine der drei Hauptaxen-Ebenen des Molecüls sich in einem Zeitelement um die zu ihr normale Axe dreht;

du_x, dv_y, dw_z die ganz analogen Umdrehungswinkel-Elemente, welche beschrieben werden, wenn die Rotationsgeschwindigkeit θ des Molecüles nach drei durch seinen Massenmittelpunct gehenden, aber den festen Axen stets parallelen Axen zerlegt gedacht wird;

du_0, dv_0, dw_0 die wiederum analogen Rotationswinkel-Elemente, welche durchmessen werden, wenn dieselbe eine Rotationsgeschwindigkeit θ nach Axen, welche den drei Hauptaxen jedes besonderen Atomes parallel sind, zerlegt gedacht wird.

Wir haben aber wegen (114) jederzeit die Gleichungen

$$\begin{aligned} &h\,\mathcal{A} + k\,\mathcal{M} + l\,\mathcal{N} = \theta K_m \cos(K_m, \theta) \quad \text{wo } K_m = \sqrt{\mathcal{A}^2 + \mathcal{M}^2 + \mathcal{N}^2} \\ (120) \quad &h_0 L + k_0 M + l_0 N = \theta K_a \cos(K_a, \theta) \quad \text{wo } K_a = \sqrt{L^2 + M^2 + N^2} \\ &h_x C + k_y C' + l_z C'' = \theta \mathbf{C} \cos(\mathbf{C}, \theta) \quad \text{wo } \mathbf{C} = \sqrt{C^2 + C'^2 + C''^2} \end{aligned}$$

vermöge deren sich die resultirenden Drehungsmomente K_m und K_a einführen lassen; davon ist K_m einzig für je ein Molecül vorhanden und wird auf dasselbe von anderen hinreichend nahen Molecülen geäussert, wogegen die Kräftepaare K_a, in gleicher Anzahl mit den Atomen des betrachteten Molecüls vorhanden und auf dieselben einzeln ausgeübt, sowohl dem Innern des Molecüls wie auch seiner Umgebung entstammen können.

Es empfiehlt sich, auch für die Elementar-Arbeiten der in Wechselwirkung geäusserten Kräfte und Drehungsmomente, um so die fundamentale Bedeutung der Relationen (117) in's rechte Licht zu stellen, einfachere Bezeichnungen mit dem Hinweis auf (120) einzuführen. Wir setzen:

$$\begin{aligned} &a) \quad d\mathfrak{L}_{m,t} = X dx + Y dy + Z dz \quad = R_m \,.\cos(R_m, s').s'dt \\ &b) \quad d\mathfrak{L}_{a,t} = \Sigma\{\Xi du + H dv + Z dw\} = \Sigma R_a .\cos(R_a, \sigma').\sigma' dt \\ (121) \quad &c) \quad d\mathfrak{L}_{m,r} = \mathcal{A} du + \mathcal{M} dv + \mathcal{N} dw \quad = K_m .\cos(K_m, \theta).\theta dt \\ &d) \quad dL_{a,r} = \Sigma\{L du_0 + M dv_0 + N dw_0\} = \Sigma K_a .\cos(K_a, \theta).\theta dt \\ &e) \quad d\mathfrak{S}_m = C du_x + C' dv_y + C'' dw_z \quad = \mathbf{C}.\cos(\mathbf{C}, \theta).\theta dt \end{aligned}$$

Zur eindringlichen Erklärung der Bedeutung dieser Elementar-Arbeiten gestatten wir uns noch die ausführlichen Definitionen:

$d\mathfrak{L}_{m,t}$ ist diejenige unendlich kleine Arbeit, welche verrichtet wird, indem alle äusseren Kraftcomponenten X, Y, Z den Massenmittelpunct des Molecüles, in welchem Puncte die ganze Masse des letzteren concentrirt zu denken ist, in ihren Richtungen bezüglich um die Strecken dx, dy, dz verschieben, oder auch, indem die Resultante R_m aller das Molecül angreifenden äusseren Kräfte, gegen die Richtung der Geschwindigkeit s' seines Massenmittelpunctes unter dem Winkel (R_m, s') geneigt, diesen Punct um die Strecke $ds = s'dt$ mit Beschleunigung fortbewegt;

$d\mathfrak{L}_{a,t}$ ist die Summe aller derjenigen Elementar-Arbeiten, welche geleistet werden, indem die für jedes Atom besondere Resultante R_a, gegen die Richtung der Geschwindigkeit σ' des Schwerpunctes dieses Atomes

unter dem Winkel (R_a, σ') geneigt, diesen Punkt um die Strecke $d\sigma = \sigma' dt$ mit einer gewissen Beschleunigung gegen den Massenmittelpunct des Moleculs verschiebt;

$d\mathfrak{L}_{m,r}$ ist diejenige unendlich kleine Arbeit, welche dadurch geleistet wird, dass die Resultante K_m der auf das Molecül wirkenden Drehungsmomente, — ein resultirendes Moment, dessen Axe von der Rotationsaxe jenes um den Winkel (K_m, θ) abweicht — dasselbe den Winkel θdt um diese Drehungsaxe durchlaufen macht;

$dL_{a,r}$ ist die Summe aller derjenigen Arbeits-Elemente, welche bei der selbständigen Drehung der Atome in dem Falle verrichtet werden würden, wenn jedes einzelne an einem bestimmten Atome angebrachte resultirende Drehungsmoment K_a, dessen Axe mit der jeweiligen Drehungsaxe des Molecüles einen Winkel (K_a, θ) bildet, das von ihm angeregte Atom um eine Transversale seines Massenmittelpunctes durch denselben Winkel θdt rotiren machte, den das ganze Molecül in demselben Zeitelement um seine eigene Drehungsaxe in Wirklichkeit beschreibt.

$d\mathfrak{S}_m$ muss als diejenige elementare Arbeit betrachtet werden, welche gegen die zur Bildung und Erhaltung des Molecüles nöthigen constanten »chemischen Momente« C, C', C'' insofern verrichtet werden, als diese Momente, in dreien mit dem Molecüle immer sich selber parallel fortgetragenen Ebenen angebracht, dasselbe in denselben unveränderlich gerichteten Ebenen um die Winkelelemente du_x, dv_y, dw_z durch beschleunigende Kräftepaare anderweitig gedreht finden, so dass von diesen Drehungsmomenten in derselben Weise gegen jene gearbeitet wird, wie wenn die an einem Orte constante Schwerkraft überwunden wird. Es haben aber diese für jedes Molecül nach seiner Natur besonderen, unveränderlichen »chemischen Momente«, wie wir jene Integrationsconstanten nunmehr nennen wollen, nach (§ 25; 94a, b und 116) im Falle der Erfüllung der Spannungsgleichungen gewisse Werthe, die wir definiren müssen durch

$$C = [\alpha G_u + \beta G_v + \gamma G_w]_{t=0} \quad C' = [\alpha' G_u + \beta' G_v + \gamma' G_w]_{t=0} \quad C'' = [\alpha'' G_u + \beta'' G_v + \gamma'' G_w]_{t=0} \quad (122)$$

Kommt es nämlich zu irgend einem Zeitpuncte dahin, dass die »Spannungsgleichungen« erfüllt werden, dass also die Bildung eines Molecüles aus einem blossen Atomensystem zum Abschluss gelangt ist, so bestehen für diesen Zeitpunct, den wir als den Anfangspunct (t = 0) der zeitlichen Beharrung desselben betrachten müssen, ganz bestimmte Werthe der Coordinaten und Geschwindigkeiten der Bestandtheile des einen betrachteten und derjenigen anderer auf dasselbe wirkender Molecüle. Aus diesen besonderen Werthen mittelst der Definitionsformeln (122) entwickelt, repräsentiren uns die »chemischen Momente« C, C', C'' constante Grössen, deren Werthe, gegeben durch den einmaligen Zustand der wirklichen Bewegung und die gleich-

zeitigen Positionen der Bestandtheile aller in Betracht kommenden Molecüle, für das fernere Verhalten des Molecüls characteristisch sind.

Mittelst der Arbeitselemente (121) nehmen also die Grundgleichungen (117) die übersichtlichere Gestalt an:

$$
(123)\quad
\begin{aligned}
&\text{a)} & dT &= d\mathfrak{L}_{m,t}\\
&\text{b)} & dT + dE_w - dP_v &= d\mathfrak{L}_{a,t}\\
&\text{c)} & dP_v + dQ &= d\mathfrak{L}_{m,r} + dL_{a,r} + d\mathfrak{S}_m\\
&\text{d)} & dP + dE_v + dR_0 &= - d\mathfrak{S}_m
\end{aligned}
$$

Von diesen Relationen gelten die beiden ersten (a, b) vermöge des *d'Alembert*schen Princips allein, die dritte (c) ist der nur in der erforderlichen Weise, modificirte Ausdruck des (unter Bedingungen bestehenden) Grundgesetzes der Erhaltung der »centrifugalen Energie um die jeweilige Drehungsaxe«r die vierte (d) enthält die besonders characteristischen Eigenschaften der gemeinsamen und selbständigen Drehung der Atome eines in seiner Bildung abgeschlossenen Molecüls.

Man erkennt, dass *die Relationen* (123) *die Gesetze enthalten, welche die Werthveränderungen derjenigen Theile der mechanischen Energie eines Molecüls beherrschen, die von allen seinen einzelnen möglichen Bewegungsarten herrühren.* Man ersieht sogleich, dass im *Allgemeinen jede Kräfte-Einwirkung* — ausgenommen die Wirkung der den Schwerpunct des Molecüles angreifenden Kräfte — *eine gewisse Veränderung der inneren Anordnung der Atome zur Folge haben muss*, weil das zur Messung einer solchen Aenderung ganz besonders bestimmte Differential dP_v (119c) in jeder der drei letzten Formeln (123) auftritt. *Diese Differentialgleichungen repräsentiren uns also die Resultate einer gewissen, auf das Princip der Spannkraftsintegrale* (als auf ihre wesentliche Vorbedingung) *gestützten Zerlegung derjenigen Einen Differentialgleichung, aus welcher man das Theorem der Erhaltung der Energie im Falle eines abgesonderten Systemes von Atomen erschlossen hat, sei es dass man deren absolute Bewegung betrachtet, sei es dass man nur auf deren zu ihrem Schwerpuncte relative Bewegung Rücksicht nimmt.*

Und in der That, erst diese Zerlegung giebt der immer von uns festgehaltenen strengen Sonderung der verschiedenen inneren Bewegungsarten eines Molecüles ihren Werth; denn ohne diese Theilungsresultate würde eine so peinliche Unterscheidung der Bewegungsvorgänge gar nichts zur Aufklärung über die *Gesetze* beitragen, *nach denen die Theile der einem Molecüle verliehenen mechanischen Energie sich in einander umsetzen, wenn die Umgebung desselben Zustands-*

änderungen erfährt oder wenn dasselbe in andere zu ihr relative Lagen übergeführt wird.

Addirt man sämmtliche Gleichungen (123), so wird nach (116) die Summe ihrer linken Seiten

$$\begin{aligned} & dT + d\mathcal{T} + dE_r + dE_w + dP_r + dP_w + dQ + dR_0 \\ = & dT + d\mathcal{T} + dE \qquad + dP \qquad + dQ + dR_0 \\ = & dF + dQ + dR_0 - dR \end{aligned} \tag{124a}$$

worin F (§ 18; 16) die »totale lebendige Kraft des Molecüls« und R (§ 18; 15) die »Summe der lebendigen Kräfte der selbständigen Rotationsbewegungen der einzelnen, räumlich getrennten Atome« darstellt.

Man sieht zugleich, wie aus der Summe der rechten Seiten derselben Gleichungen (123) das Arbeitselement $d\mathfrak{S}_m$ (121e) herausfällt, welches von der fortdauernden Verbindung der Atome zu einem Molecüle herrührt, und man gewinnt die von den beschleunigenden Kräften und Drehungsmomenten geleistete elementare Gesammt-Arbeit $d\mathfrak{L}$ in der Summe

$$d\mathfrak{L} = d\mathfrak{L}_{m,t} + d\mathfrak{L}_{a,t} + d\mathfrak{L}_{m,r} + dL_{a,r} \tag{124b}$$

deren letzter Theil jedoch nicht die wahre, bei den selbständigen Drehungen der Atome von den Drehungsmomenten L, M, N verrichtete Arbeit darstellt. Allein es ist wichtig, zu bemerken, dass dieselbe Bedingung, welche jeden einzelnen Theil der Determinanten-Summe Q' (118a) und damit die elementare Energie dQ (118 b) verschwinden macht, gleichzeitig das Energie-Element dR_0 (118c), von seinem Vorzeichen abgesehen, in das Differential dR der eben genannten Summe R verwandelt. In der That, wenn für jedes einzelne Atom innerhalb des Molecüls und für eine gewisse, möglicherweise von Atom zu Atom variirende Zahl p die Beziehungen stattfänden, dass

$$\alpha_0 h + \beta_0 k + \gamma_0 l = p \cdot h \quad \alpha_0' h + \beta_0' k + \gamma_0' l = p \cdot k \quad \alpha_0'' h + \beta_0'' k + \gamma_0'' l = p \cdot l \tag{125a}$$

oder, was dasselbe ist, dass

$$\frac{h}{p} = \alpha_0 h + \alpha_0' k + \alpha_0'' l \qquad \frac{k}{p} = \beta_0 h + \beta_0' k + \beta_0'' l \qquad \frac{l}{p} = \gamma_0 h + \gamma_0' k + \gamma_0'' l \tag{125b}$$

wäre: so müsste Q' = 0, d. i. dQ = 0 werden. Durch diese Bedingungen wird aber nur gefordert, dass lediglich die absoluten Werthe der selbeigenen Rotationsgeschwindigkeiten h, k, l eines Atomes für die Dauer seines Verharrens in dem Molecular-Verbande proportional sein müssten mit den absoluten Werthen der in den jeweiligen Richtungen der Hauptaxen dieses Atomes geschätzten Componenten h_0, k_0, l_0 (120) der einen Rotationsgeschwindigkeit θ des ganzen Molecüls; es müssten also, wie dies die mit (a) äquivalenten Relationen (b) noch deutlicher erkennen lassen, die augenblicklichen Rotationsaxen aller einzelnen Atome pa-

rallel sein der jeweiligen Drehungsaxe des ganzen Molecüls. Trotzdem könnte dabei, wie durch Addition der einzelnen quadrirten Gleichungen (b) unter Gebrauch der Definition (24), d. h. durch die Formeln

$$\frac{h^2+k^2+l^2}{p^2} = h^2+k^2+l^2 \quad \text{oder} \quad \frac{\theta^2}{p^2} = \vartheta^2 \quad \text{oder} \quad \frac{\theta^2}{\vartheta^2} = p^2 \tag{126}$$

sich beweisen lässt, ein beliebiges Verhältniss bestehen zwischen der Einen Geschwindigkeit θ und jeder einzelnen der Geschwindigkeiten ϑ, welche letztere um ihre zu einander parallelen Axen noch dazu theils in demselben, theils in dem entgegengesetzten Sinne gerichtet sein könnten.

Bildet man aber aus den Relationen (123) jene Eine Differentialgleichung, welche dem »Theorem der Erhaltung der totalen lebendigen Kraft eines abgesonderten Aggregates von Molecülen« zu Grunde liegt, so erhellt sofort, dass in den Bedingungen (126) $p = 1$ zu setzen ist. Denkt man also in dieser Voraussetzung $Q' = 0$ und $dQ = 0$, so wird $dR_0 = dR$. Dann wird auch zugleich die Grösse $dL_{a,r}$ in die »wahre Rotationsarbeit für die Gesammtheit der einzelnen, sich selbständig drehenden Atome« übergehen, welche mit $d\mathfrak{L}_{a,r}$ zu bezeichnen ist.

Wir haben also zuerst für jedes Molecül, sei es nun abgesondert oder nicht, die Formel:

$$dF = d\mathfrak{L} \tag{127a}$$

und folgeweise für ein als *abgesondert* vorausgesetztes »System von Molecülen« die sie alle umfassende Relation

$$\sum dF = \sum d\mathfrak{L} \tag{127b}$$

Da nun die linke Seite dieser Differentialgleichung das vollständige Differential der Summe der von allen möglichen Bewegungsvorgängen an und in den einzelnen Molecülen herrührenden lebendigen Kräfte darstellt, kann man aus ihr die Gesetze der Wertbveränderungen der gesammten wirklichen Energie eines (sinnlich wahrnehmbaren) Systems von Molecülen in voller Strenge dann erschliessen, *wenn auch die rechte Seite als das exacte Differential einer nur von den ursprünglichen Bestimmungsstücken der relativen Positionen der Molecüle abhängigen (dynamischen) Function sich darstellt.* — Und dies ist die am Ende des 4. Capitels aufgeworfene Frage, von deren (im folgenden Capitel gegebenen Untersuchung) die endgiltige Gestaltung unserer Formeln abhängig bleibt.

Der am Eingange dieser Untersuchung erhobenen Forderung: über beide Formen der inneren, in wirklicher Bewegung geäusserten mechanischen Energie eines Molecüls, mag diese nun in »lebendigen Kräften« oder in »Spannkräften« bestehen, haben wir jetzt soweit genügt, dass wir über die bis hierher wichtigste der Spannkräfte das Urtheil geben dürfen:

Die »lebendige Kraft der Rotation« steht zur »Ausdehnungsspannkraft« eines Molecüls in der Beziehung, dass die letztere aus der ersteren hervorgeht, wenn man, von einer Veränderung der Rotationsgeschwindigkeit des Molecüles absehend, die im Gefolge einer Ausdehnung oder Verdichtung desselben im Laufe eines Zeitelementes eintretende Veränderung jener Rotationsenergie bestimmt und das so erhaltene partielle Differential durch die zur Zeit vorhandene (resultirende) Rotationsgeschwindigkeit und durch das Zeitelement dividirt. Es lässt sich demnach die »Ausdehnungsspannkraft« auch auffassen als das Verhältniss, in welchem die ohne Rücksicht auf eine Veränderung der Umdrehungsgeschwindigkeit betrachtete, aber durch eine Erlockerung oder Befestigung des inneren Gefüges eines Molecüls während eines Zeitelementes verursachte Aenderung der Rotationsenergie zu dem elementaren Rotationswinkel steht, der in derselben Zeitstrecke vom ganzen Molecül um seine Drehungsaxe beschrieben wird.

Bezeichnet man nämlich mit M das »Trägheitsmoment des Molecüles in Bezug auf seine jeweilige Drehungsaxe« und mit dM_v diejenige unendlich kleine Veränderung, welche dieses Trägheitsmoment im Zeitelement dt durch die gleichzeitigen Aenderungen der Hauptträgheitsmomente A, B, Γ ohne Rücksicht auf die zur Zeit vorkommenden Aenderungen der Rotationsgeschwindigkeiten erfährt und durch $d\upsilon$ das von dem Molecül um seine augenblickliche Rotationsaxe beschriebene Winkeldifferential, so hat man zur Definition dieser Grössen nach (116) die Formeln:

$$\text{a)} \quad M = \frac{1}{\theta^2}(Ah^2 + Bk^2 + \Gamma l^2) = \frac{2P}{\theta^2}$$

$$\text{b)} \quad dM_v = \frac{1}{\theta^2}(dA.h^2 + dB.k^2 + d\Gamma.l^2) = \frac{2dP_v}{\theta^2} \qquad \text{c)} \quad d\upsilon = \theta dt$$

folglich auch

$$\text{d)} \quad dP_v = \frac{\theta^2}{2} dM_v \tag{128}$$

Hier zeigt sich deutlich, dass die »Ausdehnungsspannkraft um die Rotationsaxe«, d. i. eben die kinetische Function

$$G = \frac{1}{\theta}\frac{dP_v}{dt} = \frac{\theta}{2}\frac{dM_v}{dt} = \frac{\theta^2}{2} \cdot \frac{dM_v}{d\upsilon} \tag{129a}$$

wesensgleich mit einer nach der Zeit partiell genommenen Derivirten der Rotationsenergie wird; denn θ bedeutet nichts anderes als das Verhältniss einer absoluten Zahl zu einer Zeitstrecke.

Es giebt wohl kein System von Relationen, in welchem die Aequivalenz der Energie-Arten und der Kräftearbeits-Formen in so prägnanter Weise ausgedrückt vor Augen träte, als das Gleichungen-System (123), welches alle von Kräften und Kräftepaaren an der Gesammt-

masse eines Molecüls und an dessen einzelnen Bestandtheilen geleisteten Elementar-Arbeiten umfasst und zugleich als Wirkungen solcher Kräfte und Drehungsmomente gewisse differentielle Veränderungen der einzelnen verschiedenartigen Theile der gesammten mechanischen Energie eines Molecüls in ihrer Abhängigkeit von jenen gesetzmässig bestimmt.

Es verdient vor Allem noch hervorgehoben zu werden, dass der Spannkrafts-Ausdruck (129a), wenn man sich an seine Componenten (8) erinnert, die Form gewinnt:

$$G = \sum \frac{m}{\theta} \left\{ h^3 \rho_u \cdot \frac{d\rho_u}{du} + k^3 \rho_v \cdot \frac{d\rho_v}{dv} + l^3 \rho_w \cdot \frac{d\rho_w}{dw} \right\} \tag{129b}$$

Man ersieht, dass er sich zusammensetzt aus den durch die Rotation des Molecüles den Atomen (in Bezug auf dessen Axen) mitgetheilten Centrifugalkräften

$$mh^2\rho_u \quad , \quad mk^2\rho_v \quad , \quad ml^2\rho_w$$

indem dieselben resp. mit den Wegstrecken

$$d\rho_u \quad , \quad d\rho_v \quad , \quad d\rho_w$$

multiplicirt werden, um welche die (auf ihre Massenmittelpuncte reducirt gedachten) Atome sich von den Hauptaxen oder natürlichen Rotationsaxen des Molecüls vermöge des Umschwunges desselben entfernen. Solche centrifugale Energie-Elemente

$$mh^2\rho_u \cdot d\rho_u \quad , \quad mk^2\rho_v \cdot d\rho_v \quad , \quad ml^2\rho_w \cdot d\rho_w \tag{129c}$$

können nur die, schon früher (S. 121) angedeutete Wirkung haben, dass, wenn sie jedes für sich während des um die Winkelelemente du, dv, dw fortschreitenden Umschwunges des Molecüls sich mehr oder minder rasch vergrössern, sie die Schaar der Atome »zerstieben« machen. Wenn nun auch die mechanischen Vorgänge sich immer nur *stetig* vollziehen, kann man sich doch der Vorstellung bedienen, dass die Beschleunigung der Umdrehung *sprungweise* geschähe und dass dabei ein jedes Atom *ruckweise* nach aussen geschleudert würde. Dann sind es nach (129b) die Verhältnisse, in welchen die zur Zurückhaltung der fliehenden Atome in jedem Zeitelement erforderlichen Arbeitsgrössen (129c) zu den Elementen der Umdrehungswinkel stehen, welche auf die wirkliche Rotationsaxe projicirt, in ihrer Gesammtheit durch Gegenwirkungen aufgehoben werden müssen.

Wir werden später an einem geeigneteren Orte den einfachen Zusammenhang besprechen, welcher zwischen dieser unserer Spannkraft und der von Herrn *Clausius* in die mechanische Theorie der »Wärme« eingeführten Disgregation besteht und dann auch die Gründe auseinandersetzen, wesshalb wir den einst von Herrn *Helmholtz* für eine gar nicht von der wirklichen Bewegung, sondern von der augenblicklichen Anordnung abhängige Function gebrauchten Namen »Spannkraft« für die wegen

ihrer Bedeutung in dem Molecular-Zusammenhange einer besonderen Aufmerksamkeit würdige kinetische Function und andere ihr verwandte, für die intramoleculare Verkettung ebenso wichtige kinetische Functionen in Anspruch genommen haben.

Ein anderer Umstand verdient noch einige Erläuterungen. Es ist dies der, dass der Wegfall der Grösse $d\mathfrak{S}_m$ (121e) aus der Summe (124b) der Grundgleichungen (123) ganz analog ist einem aus der *Mécanique analytique* bekannten Umstande. Denn *Lagrange* hat den Differentialgleichungen der unfreien Bewegungen der Massenpuncte eines Systemes die bekannte Form gegeben:

$$m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{d\Omega}{dx_i} + \lambda_1 \frac{d\varphi_1}{dx_i} + \lambda_2 \frac{d\varphi_2}{dx_i} \ldots + \lambda_s \frac{d\varphi_s}{dx_i}$$

wenn die von vorn herein gegebenen Bedingungsgleichungen $\varphi_1 = 0$, $\varphi_2 = 0$, $\ldots \varphi_s = 0$ nur die Coordinaten x_i, y_i, z_i der einzelnen Massenpuncte, nicht aber deren Geschwindigkeiten oder etwa die Zeit »explicite« enthalten. Zugleich sind die vorläufig unbestimmten Multiplicatoren $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_s$ in gleicher Anzahl mit den gegebenen Functionen $\varphi_1, \varphi_2, \ldots \varphi_s$ einzuführen, welche, mit Null verglichen, die Verbindung aller oder nur gewisser Anzahlen von Massenpuncten ausdrücken sollen und deren Anzahl s die Anzahl n der Massenpuncte höchstens 3 mal übertreffen darf.

Aus dem Umstande, dass bei der Bildung des Differentiales der lebendigen Kraft des ganzen Systemes die Coefficienten von $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_s$ nach der Voraussetzung identisch $= 0$ werden, hat man den Schluss gezogen: *dass eine willkührlich angeordnete Verknüpfung gewisser Anzahlen von Massenpuncten (bei beschränkter Anzahl und unbeschränkt beliebiger Form der Bedingungsgleichungen) die Giltigkeit des Princips der Erhaltung der lebendigen Kraft des Systemes in keiner Weise aufhebt, wenn nur die Kräftefunction die Zeit nicht explicite enthält.*

Aehnlich und doch ganz anders steht es mit unseren Grundgleichungen (123), die wir an dem Probleme fanden: die Bedingungen und die Gesetze der Verbindung von Atomen zu einem Molecüle zu erforschen.

Vor allem ist der Unterschied besonders zu betonen, dass wir eine ganz bestimmte Anzahl von Relationen (122) und eine ganz bestimmte, willkührlose Form derselben fanden, die wir dazu benutzen, um die Verbindung der Atome zu einem Molecüle im ersten Augenblicke seiner inneren Vollendung darzustellen, so zwar, dass wir die Definition des ferneren Zusammenhanges der relativen Positionen und Bewegungszustände der Bestandtheile für ein dauerndes Bestehen des Molecüls den mit den Spannungsgleichungen in jedem beliebigen Zeitpuncte erfüllten Spannkraftsintegralen überlassen.

Es würde uns jedoch an dieser Stelle zu weit von unserem nächsten Wege abführen, wenn wir auf die ohne jeden Beweis von fast allen Geo-

metern seit *Lagrange* angenommene, also als ein Axiom betrachtete Uebertragung des *d'Alembert*'schen Princips von freien auf unfreie Bewegungen eingehen wollten, zumal der um die Mechanik so hochverdiente *Poinsot* sich schon gegen diese unbewiesene Erweiterung ausgesprochen hat. (Vgl. Liouville's Jonrn. T. III).

Näher liegt es uns für jetzt, auf die Voraussetzungen zurückzugreifen, auf welcher der im Vorigen ausgesprochene Satz über den Parallelismus der Rotationsaxen aller Atome mit der Einen Drehungsaxe des Molecüls beruht.

Dieser Satz ist wesentlich gegründet: 1) auf die (§ 20, S. 51) als Princip aufgestellte Forderung: *Zur Entstehung und Beharrung eines Molecüles sei es durchaus nöthig, dass die Summe der in einer jeden von drei zu einander senkrechten Ebenen von unveränderlicher Richtung geleisteten Centrifugalkräfte-Arbeiten aller in ihrer Vereinzelung gedachten Monaden der Atome sich mit einer nur die ursprünglichen Bestimmungsstücke der relativen Positionen aller auf einander wirkender Atome enthaltenden Function zusammensetzen müsse zu einer für die Dauer des Molecular-Verbandes unveränderlichen Grösse*; 2) auf das »Theorem der Erhaltnng der gesammten Energie« für ein als abgesondert vorausgesetztes System von Molecülen, ein Theorem, welches zu seiner Giltigkeit eine Differentialgleichung von der bestimmten Form (127b) durchaus verlangt. Dazu kommt, dass dieselbe Differentialgleichung auch ohne jenes den Spannkraftsintegralen zu Grunde liegende Postulat sich aus den Differentialgleichungen (99, 100, 103, 102) in einfacher Weise zusammensetzen lässt und dann, wofern die Kräfte und Drehnngsmomente gewissen (schon angedeuteten) Bedingungen genügen, die Ausführung der Integration über eine endliche Zeitstrecke gestattet.

Jene principielle Forderung veranlasste nns in der fortschreitenden Entwickelung unserer Formeln (S. 57, 60, 61; 68, 69) zu gewissen Verallgemeinerungen der in die Rechnung eingeführten kinetischen und dynamischen Functionen; die Consequenz dieser Erweiterungen bestand am Schlusse darin, dass die unter (11) und (15) aufgeführten kinetischen und dynamischen Ausdrücke in die Spannkraftsintegrale (105b, 107b, 109b) und namentlich die Determinanten-Summe (118b) in die aus diesen Integralen abgeleitete Relation (113a, b) eingingen und dass zugleich die in den Ausdrücken (50) und (52) ebenfalls von der Ausgedehntheit der Atome herrührenden Terme in die Spannungsgleichungen (101 A, B, C) eintraten.

Hätten wir nun den Inhalt jenes Postulats dahin erweitern wollen, dass (in Bezug auf feste Ebenen im Molecül und in jedem seiner Atome) zuerst von den Bewegungen der in ihren Massenmittelpuncten concentrirt gedachten Atome und dann auch noch besonders von ihren Drehungen um diese Punkte dasselbe zur Erhaltung des gegenseitigen Verbandes verlangt würde, was wir jetzt und damals ohne Unterschied von der gesammten,

nur zum Molecül-Massenmittelpuncte relativen Bewegung zu fordern nötbig fanden: so wären folgende leicht zu übersebende Consequenzen eingetreten. Analog den Gleichungen (107) hätte man für jedes einzelne Atom die Beziebungen erhalten:

$$
\begin{aligned}
&kl\,(C - B) - L = ca + c'a' + c''a'' \\
(131)\qquad &lh\,(A - C) - M = c\beta + c'\beta' + c''\beta'' \\
&hk\,(B - A) - N = c\gamma + c'\gamma' + c''\gamma''
\end{aligned}
$$

in welchen a, a', a''; etc. die Richtungscosinus der Hauptaxen irgend eines Atomes und worin zugleich die für jedes Atom hesonderen Constanten c, c', c'' gewisse unveränderliche Arbeitsgrössen repräsentiren, über deren Bestimmung man nur die Annahme machen könnte, dass sie zur Erhaltung der Starrheit der Atome trotz ihrer mannichfachen Rotationsbewegungen dienen sollen, da ja die letzteren den einzelnen Monaden eines Atomes Centrifugalkräfte ertheilen, welche der Grösse ϑ^2 proportional sind und sich ausserdem wie die Abstände jener Monaden von der instantanen Rotationsaxe des Atomes verhalten. Ferner wären die Drehungsmomente L, M, N herausgetreten bei der Combination je zweier, auf dieselbe Atom-Hauptaxe bezüglicher Gleichungen (131) und (102), so dass man auch die Relationen

$$
\begin{aligned}
&A\frac{dh}{dt} + ca + c'a' + c''a'' = 0 \\
(132)\qquad &B\frac{dk}{dt} + c\beta + c'\beta' + c''\beta'' = 0 \\
&C\frac{dl}{dt} + c\gamma + c'\gamma' + c''\gamma'' = 0
\end{aligned}
$$

als gültig hätte anerkennen müssen. Aus diesen gewöhnlichen Differentialgleichungen zweiter Ordnung würde man mittelst der Theorie der Transcendenten die Gesetze derjenigen periodischen Rotationsbewegungen erschliessen können, welche einem im Molecular-Verbande befindlichen Atome durch jenes Princip gestattet wären.

Ohne dieses Problem hier zur Erledigung zu bringen, formuliren wir die einfachste Consequenz der Gleichungen (131), welche, in ihnen selbst schon für die drei Hauptaxen ausgesprochen, in Bezug auf die augenblickliche Drehungsaxe die Bedingung ausdrückt, unter welcher ein als Monadensystem betrachtetes Atom eine unveränderliche Anordnung seiner Theile bewahrt und somit im Zustande der Starrheit immer verbleibt. Die Gleichungen (131), resp. mit h, k, l multiplicirt und dann addirt, geben die Relation

$$
(133a)\qquad ch_x + c'k_y + c''l_z + Lh + Mk + Nl = 0
$$

worin unter h_x, k_y, l_z die auf die Richtungen fester, orthogonaler Axen

entfallenden Componenten der Rotationsgeschwindigkeit ϑ eines Atomes zu verstehen sind. Aber in der Form

$$c \,.\, \cos(c, \vartheta) + K \,.\, \cos(K, \vartheta) = 0 \tag{133b}$$

spricht dieselbe nichts anderes als die ohne weiteres als richtig einleuchtende Bedingung aus: dass die von dem resultirenden, auf das Atom ausgeübten Drehungsmomente K auf die augenblickliche Drehungsaxe entfallende Componente immer durch eine gleich grosse Gegenwirkung aufgehoben werden müsse.

Allein es erscheint uns das in seinem Inhalt enger gefasste und darum nothwendig auch umfangsreichere (d. h. in einer grösseren Anzahl von Fällen der Verwirklichung fähige) erste Postulat schon um desswillen den Vorzug zu verdienen, weil es die Determinanten-Summe (118b) als ein wesentliches Glied in der Relation (c) des Systemes (117) belässt und ihr, wofern der Satz von der lebendigen Kraft zu Recht bestehen soll, die Bedingung auferlegt, dass sie gleich Null werde. Damit aber diese gesetzmässige Bestimmung sich erfülle, müssen die selbeigenen Rotationsbewegungen der Atome innerhalb des Molecüls in gewisse Beziehungen zu einander treten, die sich in verschiedenen Graden der Allgemeinheit ausdrücken lassen durch die folgenden Sätze:

VI *A. Soll jede einzelne auf ein bestimmtes Atom bezügliche Determinante in der Summe (118b) für sich identisch = 0 sein, so müssen die instantanen Rotationsaxen aller einzelnen Atome der augenblicklichen Drehungsaxe des Molecüls parallel sein und zugleich müssen alle Atome in demselben Sinne mit derselben Geschwindigkeit rotiren.*

VI *B. Denkt man sich die auf das ganze Molecül erstreckte Summe (118b) durch die Eine Determinante der mittleren Werthe der Componenten* h_0, k_0, l_0 *und* h, k, l *und der Rotationsgrössen* Ah, Bk, Cl *ersetzt, so müssten die Mittelwerthe der sich entsprechenden Glieder in den ersten beiden Gruppen von Componenten einander gleich sein. Dieser Fall kommt im Allgemeinen zurück auf den vorigen; denn, wenn es ein oder mehre Atome in dem Molecüle giebt, die in ihrer Rotation von dem durch die Mittelwerthe der Componenten definirten Normalzustande abweichen, so müssten solche Abweichungen in dem einen und auch in dem entgegengesetzten Sinne vorkommen und sich in ihrer Gesammtheit aufheben. Dann würde also ein mit grösserer Rotationsgeschwindigkeit begabtes Atom eben durch seine über den normalen Rotationszustand gesteigerte Drehungsbewegung ein anderes mit geringerer Drehungsgeschwindigkeit ausgestattetes Atom zur Erhaltung der normalen dynamischen Verfassung des Molecüls verlangen und, falls ein solches nicht in dem Molecular-Verband vorhanden ist, die Ursache werden, dass ein solches in denselben aufgenommen wird. Ist es dann geschehen, dass die durchschnittliche mittlere Rotationsgeschwindigkeit für alle*

Atome derjenigen des ganzen Molecüles in ihrem Werthe gleichkommt und auch in der Richtung mit ihr übereinstimmt, so wird kein Zwang vorhanden sein, dass der dynamische Zustand und die geometrische Configuration eines Molecüls durch Aufnahme oder Abgabe von Atomen sich verändern müsste.

Endlich könnte man im Hinblick auf die moderne, mit den Thatsachen vortrefflich im Einklang stehende Lehre von der »kettenförmigen Aneinanderreihung der Atome innerhalb des Molecüls« sich zu der mathematischen Fiction verführen lassen, das Verschwinden jener Determinanten-Summe durch die Annahme zu bewirken, dass von den auf die successiven einzelnen Atome bezüglichen, in (118 h) summirten Determinanten

$$Q_1' + Q_2 + \ldots + Q_{i-1}' + Q_i' + Q_{i+1}' + \ldots + Q_n'$$

irgend eine Determinante Q_i ihre positiven Terme durch die negativen der vorhergehenden Q_{i-1} annullirt und dass zugleich die negativen Glieder desselben Q_i durch die positiven des folgenden Q_{i+1} zum Verschwinden gebracht werden.

Allein es ziemt sich zur Ehre der die Natur durchdringenden Mechanik, von einer solchen noch nicht durch die Geometrie dictirten Hypothese abzustehen.

§. 30. Wir sind nun in der Untersuchung der Bedingungen der Entstehung eines Molecüls und der Formulirung der Differentialgleichungen, welche die Gesetze enthalten, nach denen ein solches Veränderungen seines inneren Zustandes unbeschadet seines festen Zusammenhanges erfahren darf, dahin gekommen, dass uns für jetzt zum Abschluss der theoretischen Betrachtungen über den Ursprung und die Wirkungsweise der mechanischen Molecular-Energie nur noch eine Frage als der Erledigung nothwendig bedürftig erscheint. *Dieselbe betrifft die Formen, in welchen die allein von den wirklichen, zu einander relativen Bewegungen der Atome herrührenden Energiegrössen eines aus einer grösseren Anzahl von Atomen bestehenden Molecüls in dem Falle auftreten, dass sich dasselbe in eine gewisse Anzahl einfacherer »Partialmolecüle« zergliedert.* Zur Begriffsbestimmung des eben gebrauchten Ausdrucks bemerken wir hier Folgendes: Wir denken uns den (unter gewissen Umständen in der That verwirklichten) Fall, dass die Zersetzung eines Molecüls, d. i. das Voneinandergehen seiner Bestandtheile lediglich in einer Theilung des vorher fest in sich geschlossenen Gesammtmolecüls in zwei oder mehre einfachere Atomgruppen bestehe, von denen jede als »Molecül« in der von uns analytisch definirten mechanischen Verfassung unter solchen äusseren Umständen noch bestehen kann, die grade jenes grössere Moleculargebilde *unfähig der Beharrung* machen.

Dies ereignet sich unstreitig bei der »Dissociation« der Molecüle vieler chemischer Verbindungen, die man im Gas- oder Dampfzustande einer übermässigen Temperatur-Erhöhung aussetzt.

In diesem Falle muss aber der Zersetzungsvorgang eines solchen Molecüls während einer gewissen endlichen, wenn auch sehr kurzen Zeitstrecke sich in der Weise vollziehen, dass am Anfang derselben gewisse Partialmolecüle, also kleinere Atomengruppen innerhalb des Gesammtmolecüls sich bereits von einander räumlich weiter absondern, indem ihre einzelnen Atome um die bezüglichen Theilmolecül-Schwerpuncte periodische Bewegungen innerhalb bestimmter Grenzen zu vollführen fortfahren, wogegen diese Theilmolecül-Schwerpuncte selbst sich immer weiter von einander und immer weiter von dem Massenmittelpuncte des Gesammtmolecüls zu entfernen beginnen und dass am Ende der gedachten Zeitstrecke jedes Partialmolecül zu wirklich selbständiger Bewegung gekommen ist, nachdem der Austritt derselben aus dem früheren Gesammtmolecül sich durch übermässige Vergrösserung der Entfernungen der Massenmittelpuncte der ersteren und des letzteren vollzogen hat.

Diese Vorstellung eines in Partialmolecüle gegliederten Gesammtmolecüls ist aus mehreren Gründen wichtig für unsere deductiven Schlussfolgerungen.

Denn es ist erstens durchaus nicht unvorstellbar und darum durchaus nicht unmöglich, dass die durch die »chemische Analyse« gefundenen »chemischen Elemente« sich in neue Stoffe von anderer Natur zerlegen lassen könnten, wofern ein Experimentator es verstände, die *Naturkräfte* in gewaltigerer Stärke zur Zerstörung des bisher unangetasteten Gefüges der Theile der »Elemente« und zum Aufbau neuer Verbindungen derselben *arbeiten* zu lassen. Und unter denjenigen Massentheilchen, die wir bisher »Atome« nannten und dem Calcüle unterwarfen, stellten wir uns solche starre, stetige Monadensysteme vor, welche, obwohl einmal entstanden, dennoch für immer untheilbar desshalb bleiben müssten, weil die bei ihrer einstigen Entstehung einmal gewonnene Energie schon längst zur weiteren Entwickelung des Kosmos verbraucht sein möchte und demnach, wenn solche Monadensysteme wieder in ihre Theile zerrissen werden sollten, ein dem einstigen Gewinne gleicher Aufwand von Arbeitskräften erforderlich wäre, die also dann zur Wiederherstellung des ursprünglichen unstetigen Vertheilungszustandes dem Kosmos vollständig entzogen werden müssten.

Wir haben demnach unsere Grundgleichungen (123) so einzurichten, dass sie für die Bewegung und den gegenseitigen Zusammenhang gewisser »Partialmolecüle« gelten, welche, nach unserer Vorstellung wieder aus ausgedehnten Atomen in unstetiger und beschränkt veränderlicher Weise zusammengesetzt, die kleinsten in Verbindung tretenden Massen der nachweisbaren »chemischen Elemente« repräsentiren.

Dieselbe Transformation soll auch die Handhabe bieten, um die *Abhängigkeit der geometrischen Anordnung von der inneren mechanischen Verfassung der einzelnen Partialmolecüle* zu untersuchen und endlich drittens die analytisch-geometrische Grundlage bilden für Betrachtungen über die

Zersetzung eines Gesammtmolecüles in Partialmolecüle und umgekehrt über die Entstehung jenes aus der Vereinigung dieser.

Zu diesem Ende setzen wir die Zergliederung der Coordinaten, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen nach den elementaren Principien der Geometrie des Raumes noch weiter fort. Wir bezeichnen jetzt — analog wie in §. 11 — durch:

u, v, w (wie früher) die Massenmittelpunctscoordinaten eines Atomes eines Partialmolecüls, bezogen auf den Schwerpunct und die Hauptaxen des Gesammtmolecüls;

u_0, v_0, w_0 die Coordinaten des Massenmittelpunctes eines Partialmolecüles selbst, wiederum bezogen auf den Massenmittelpunct und die Hauptaxen des Gesammtmolecüls;

$\mathfrak{u}$, $\mathfrak{v}$, $\mathfrak{w}$ die Massenmittelpunctscoordinaten eines Atomes eines Partialmolecüls, jedoch bezogen auf den Schwerpunct und die Hauptträgheitsaxen eben desselben Theilmolecüls;

$\mathfrak{a}_u$, $\mathfrak{b}_u$, $\mathfrak{c}_u$; $\mathfrak{a}_v$, $\mathfrak{b}_v$, $\mathfrak{c}_v$; $\mathfrak{a}_w$, $\mathfrak{b}_w$, $\mathfrak{c}_w$ die Cosinus der Winkel, welche die Hauptträgheitsaxen eines Partialmolecüls mit denen des Gesammtmolecüls bilden;

$\mathfrak{h}$, $\mathfrak{k}$, $\mathfrak{l}$ die (nach Analogie mit § 11; 11 durch die eben genannten Cosinus und deren Differentialquotienten definirten) Rotationsgeschwindigkeiten eines Theilmolecüls um seine eigenen Hauptaxen, welche Linien sich aber sowohl im Partialmolecüle selbst, als auch in dem Gesammtmolecüle, wie auch endlich im Raume nach verschiedenen Gesetzen bewegen können.

Dann gelten für den Massenmittelpunct jedes Atomes jedes Partialmolecüls Formeln, wie:

$$u = u_0 + \mathfrak{a}_u \mathfrak{u} + \mathfrak{b}_u \mathfrak{v} + \mathfrak{c}_u \mathfrak{w} \quad v = v_0 + \mathfrak{a}_v \mathfrak{u} + \mathfrak{b}_v \mathfrak{v} + \mathfrak{c}_v \mathfrak{w} \quad w = w_0 + \mathfrak{a}_w \mathfrak{u} + \mathfrak{b}_w \mathfrak{v} + \mathfrak{c}_w \mathfrak{w} \quad (134)$$

Demnach hat man für die Lineargeschwindigkeiten die Ausdrücke

$$\frac{du}{dt} = \frac{du_0}{dt} + \mathfrak{a}_u . \mathfrak{u}' + \mathfrak{b}_u . \mathfrak{v}' + \mathfrak{c}_u . \mathfrak{w}' \quad . \; . \; . \quad . \; . \; . \quad (135a)$$

wobei wiederum, wie in § 11; 17 znr Abkürzung gesetzt ist:

$$\mathfrak{u}' = \frac{d\mathfrak{u}}{dt} + \mathfrak{k}\mathfrak{w} - \mathfrak{l}\mathfrak{v} \qquad \mathfrak{v}'_{*} = \frac{d\mathfrak{v}}{dt} + \mathfrak{l}\mathfrak{u} - \mathfrak{h}\mathfrak{w} \qquad \mathfrak{w}' = \frac{d\mathfrak{w}}{dt} + \mathfrak{h}\mathfrak{v} - \mathfrak{k}\mathfrak{u} \quad (135b)$$

Vermittelst dieser Formeln muss man die in (116) unterschiedenen Theile der inneren mechanischen Energie eines Gesammtmolecüls und auch die in (121) aufgeführten Kräftearbeits-Elemente in ihre entfernteren Theile zerlegen, welche letztere theils von den inneren Bewegungen der Partialmolecüle selbst, theils von ihren das mechanische Gefüge des Gesammtmolecüls ausmachenden, zu einander relativen periodischen Bewegungen herrühren.

Indem wir eine solche Verallgemeinerung mit den Grundgleichungen (123) in der Annahme vornehmen, dass die wirklichen Atome in die Partialmolecüle eingegangen seien, behandeln wir recht eigentlich das Molecular-Problem mit demjenigen Grade der Allgemeinheit, dessen die Untersuchungen über den inneren Zusammenhang des Weltsystems entbehren. Denn in der That, um die Vorstellung zu klären, kann man sich unter den »wirklichen Atomen« mit den constanten Massen m und constanten Hauptträgheitsmomenten A, B, C Planeten denken, deren Masse und Gestalt durch chemische Processe in ihrem Innern und an ihrer Oberfläche keine in Betracht kommende Veränderung erleiden; und unter den »Partialmolecülen« kann man sich solche Planeten-Gruppen vorstellen, wie sie uns als ausgezeichnete, im Weltraum wandelnde Gestirne sichtbar sind.

Die Umformung der Gleichungen (123) wird am übersichtlichsten in der Weise vollzogen, dass wir zuerst deren rechte Seiten transformiren, dann die in (116) angegebenen Ausdrücke für T, P, E erweiternd umgestalten, ferner die vollständigen Differentiale dieser 3 kinetischen Functionen berechnen und endlich deren nach den Angaben in (116) besonders dargestellte partielle Differentiale auf den linken Seiten von (123b, c, d) in jener Weise aufstellen, in welcher sie, durch die Unabhängigkeit dieser einzelnen Gleichungen förmlich aufgelöst, vor Augen treten.

Die Grösse $d\mathfrak{L}_{m,t}$, in (121a) definirt, ändert weder ihre Form noch ihre mechanische Bedeutung.

Führt man in die dort folgende Grösse $d\mathfrak{L}_{a,t}$, welche in das neue Kräftearbeits-Element $d\mathfrak{L}_{e,t}$ übergeben soll, die aus (135a, b) für du, dv, dw und $\mathfrak{u}'dt$, $\mathfrak{v}'dt$, $\mathfrak{w}'dt$ folgenden Werthe

$$du = du_0 + \mathfrak{a}_u . \mathfrak{u}'dt + \mathfrak{b}_u . \mathfrak{v}'dt + \mathfrak{c}_u . \mathfrak{w}'dt \qquad \mathfrak{u}'dt = d\mathfrak{u} + \mathfrak{k}dt . \mathfrak{w} - \mathfrak{l}dt . \mathfrak{v}$$

ein, so bilden sich zuerst die den Hauptaxen eines Theilmolecüls parallelen Componenten

$$\mathfrak{X} = \Xi\mathfrak{a}_u + \mathfrak{a}H_v + Z\mathfrak{a}_w \qquad \mathfrak{Y} = \Xi\mathfrak{b}_u + H\mathfrak{b}_v + Z\mathfrak{b}_w \qquad \mathfrak{Z} = \Xi\mathfrak{c}_u + H\mathfrak{c}_v + Z\mathfrak{c}_w$$

welche die einzelnen Atome desselben in ihren Massenmittelpuncten angreifen, und ferner die Kräfte Ξ_0, H_0, Z_0, welche, in den Richtungen der Hauptaxen des Gesammtmolecüls gemessen und entstanden durch Verlegung aller resp. parallelen Componenten Ξ, H, Z von den Schwerpuncten der Atome der Theilmolecüle nach deren Massencentren, diese letzten Puncte allein zu Angriffspuncten haben. Es wird also

$$d\mathfrak{L}_{e,t} = \sum\{\Xi du + H dv + Z dw\} = \Sigma(\Xi_0 du_0 + H_0 dv_0 + Z_0 dw_0) + \sum\{\mathfrak{X}\mathfrak{u}' + \mathfrak{Y}\mathfrak{v}' + \mathfrak{Z}\mathfrak{w}'\}dt$$

indem hier, wie auch in der Folge, das kleinere Σ die successiven Partialmolecüle in der Annahme zusammenfasst, dass dieselben auf ihre Massen-

mittelpuncte reducirt seien, wogegen das grössere $\sum$ auch die in der Anordnung der Atome der einzelnen Partialmolecüle möglichen Verschiedenheiten insgesammt in Rechnung bringt.

Sind ferner $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$ die auf die einzelnen Theilmolecüle wirkenden Drehungsmomente, deren Axen mit den Hauptaxen dieser resp. zusammenfallen, so hat man die *wesensgleichen*, von den genannten Kräften und Drehungsmomenten an den *einzelnen* Theilmolecülen und deren *einzelnen* Atomen in *Wirklichkeit* verrichteten (translatorischen und rotatorischen) Elementar-Arbeiten

$$
\begin{array}{lll}
\text{a)} & d\mathfrak{L}^0_{e,t} = \Sigma(\Xi_0 . du_0 + H_0 . dv_0 + Z_0 . dw_0) & \mathfrak{L} = \Sigma(\mathfrak{v}\mathfrak{Z} - \mathfrak{w}\mathfrak{Y}) \\
\text{b)} & d\mathfrak{L}_{e,r} = \mathfrak{L} . \mathfrak{h}dt + \mathfrak{M} . \mathfrak{k}dt + \mathfrak{N} . \mathfrak{l}dt \quad \text{worin d)} & \mathfrak{M} = \quad \ldots \quad \ldots \\
\text{c)} & d\mathfrak{L}_{a,t} = \mathfrak{X} . d\mathfrak{u} + \mathfrak{Y} . d\mathfrak{v} + \mathfrak{Z} . d\mathfrak{w} & \mathfrak{N} = \quad \ldots \quad \ldots
\end{array} \tag{136}
$$

so dass nunmehr die rechte Seite von (123b) gegeben ist durch:

$$
d\mathfrak{L}_{e,t} = d\mathfrak{L}^0_{e,t} + \Sigma d\mathfrak{L}_{e,r} + \sum d\mathfrak{L}_{a,t} \tag{137}
$$

Auf der rechten Seite von (123c) bedarf $d\mathfrak{L}_{m,r}$ der Umgestaltung; aber die Drehungsmomente $\mathit{\Lambda}$, M, N in (121c) lassen sich vermöge der Substitutionen (134) zurückführen auf die Kräftepaare $\mathit{\Lambda}_0$, M_0, N_0, welche das *System der Massencentra der Theilmolecüle* um seine Hauptaxen beschleunigend drehen und auf die Drehungsmomente $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$ (136d), welche wiederum die einzelnen Theilmolecüle um ihre resp. Hauptaxen mit Beschleunigung rotiren machen. Man hat nämlich für $\mathit{\Lambda}$, M, N Ausdrücke nach der Art von

$$
\mathit{\Lambda} = \mathit{\Lambda}_0 + \Sigma(\mathfrak{a}_u\mathfrak{L} + \mathfrak{b}_u\mathfrak{M} + \mathfrak{c}_u\mathfrak{N}) \qquad \text{worin} \qquad \mathit{\Lambda}_0 = \Sigma(v_0 Z_0 \quad w_0 H_0)
$$

Setzen wir also, eine u n b e d i n g t w i r k l i c h e Rotationsarbeit von einer b e d i n g u n g s w e i s e w i r k l i c h e n schon durch die Bezeichnung unterscheidend

$$
\begin{array}{lll}
\text{a)} & d\mathfrak{L}^0_{m,r} = (\mathit{\Lambda}_0 . h + M_0 . k + N_0 . l)\, dt & \theta_u = h\mathfrak{a}_u + k\mathfrak{a}_v + l\mathfrak{a}_w \\
\text{b)} & dL_{e,r} = (\mathfrak{L} . \theta_u + \mathfrak{M} . \theta_v + \mathfrak{N} . \theta_w)\, dt \quad \text{worin} \quad \text{(c)} & \theta_v = h\mathfrak{b}_u + k\mathfrak{b}_v + l\mathfrak{b}_w \\
 & & \theta_w = h\mathfrak{c}_u + k\mathfrak{c}_v + l\mathfrak{c}_w
\end{array} \tag{138}
$$

so wird man für den ersten Term der rechten Seite von (123c) jetzt haben:

$$
d\mathfrak{L}_{m,r} = d\mathfrak{L}^0_{m,r} + \Sigma dL_{e,r} \tag{139}
$$

Die übrigen auf der rechten Seite von (123c) vorkommenden Elementararbeiten bedürfen keiner Umformung, da sie von der inneren Gliederung des Gesammtmolecüls nicht berührt werden; allerdings wird man in Betreff der Grösse $dL_{a,r}$ (121d) am geeigneten Orte zu beachten haben, dass die wirklichen Atome als Angriffsobjecte der Drehungsmomente L, M, N in den engeren Verband der Theilmolecüle eingegangen gedacht werden.

Die absolute Translations-Energie T des Gesammtmoleculs, d. i. die »lebendige Kraft seiner translatorischen Bewegung« bedarf keiner Umgestaltung.

Dagegen ist die innere relative Translations-Energie T in (116) zu modificiren; aber ihre mit den Werthen (135a, b) ausgeführte Zergliederung muss ganz analoge Resultate liefern, wie sie in (§ 18; 9, 10) bereits erhalten sind. *Vernachlässigen wir nun aber einmal die innere Torsion der einzelnen Theilmolecüle* und nennen wir $\mathfrak{m}$ die Masse und $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$ die Hauptträgheitsmomente irgend eines derselben, so zerlegt sich T in die entferntesten Theile

$$(140) \qquad T = \frac{1}{2}\Sigma\mathfrak{m}\left\{\left(\frac{du_0}{dt}\right)^2 . .\right\} \qquad \mathfrak{K} = \frac{1}{2}(\mathfrak{A}\mathfrak{h}^2 . .) \qquad \mathfrak{T} = \frac{1}{2}\mathfrak{m}\left\{\left(\frac{du}{dt}\right)^2 . .\right\}$$

deren nicht angegebene, immer auf die beiden anderen Coordinatenrichtungen bezügliche Terme man in Gedanken zu ergänzen hat. Es bedeutet also

- $\mathfrak{T}$ denjenigen Theil der inneren Bewegungsenergie eines Theilmolecüls, welcher in der »lebendigen Kraft« der zu dem Massencentrum und den als ruhend gedachten Hauptaxen desselben relativen Translation des Massenmittelpunctes nur e i n e s e i n z i g e n seiner wirklichen Atome besteht;
- $\mathfrak{K}$ denjenigen Theil der Bewegungsenergie eines Partialmolecüls, welcher von der s e l b s t ä n d i g e n und für alle seine wirklichen Atome g l e i c h m ä s s i g e n Rotationsbewegung um sein Massencentrum herrührt;
- T die Energie der zu den als ruhend gedachten Hauptaxen des Gesammtmolecüls und seinem Massencentrum relativen Translation a l l e r seiner Theilmolecüle, wenn man sich die Stoffmenge derselben in ihren resp. Massenmittelpuncten concentrirt vorstellt.

Man hat alsdann für T den Werth

$$(141) \qquad T = T + \Sigma\mathfrak{K} + \sum\mathfrak{T}$$

Um die Grösse P in (116) zu zergliedern, geben wir zuerst den Hauptträgheitsmomenten A, B, Γ des Molecüls mittelst (134) neue Formen analog mit

$$(142) \qquad A = A_0 + \Sigma(\mathfrak{A}\mathfrak{a}_{\mathfrak{n}}^2 + \mathfrak{B}\mathfrak{b}_{\mathfrak{n}}^2 + \mathfrak{C}\mathfrak{c}_{\mathfrak{n}}^2) \qquad \text{worin} \qquad A_0 = \Sigma\mathfrak{m}(v_0^2 + w_0^2)$$

indem hier A_0, B_0, Γ_0 die »Trägheitsmomente der Gesammtheit der in ihren Massenmittelpuncten concentrirt gedachten Theilmolecüle in Bezug auf die Hauptaxen des Gesammtmolecüls« darstellen. Dann wird die Rotationsenergie P sich aus den folgenden Theilen (a) u. (b) sich so zusammensetzen, dass man hat:

$$
\begin{aligned}
&\text{a)}\quad P^0 = \tfrac{1}{2}(A_0 \mathfrak{h}^2 \quad . \quad . \quad) && q_u^2 = \mathfrak{h}^2\mathfrak{a}_u^2 + \mathfrak{k}^2\mathfrak{a}_v^2 + \mathfrak{l}^2\mathfrak{a}_w^2 \\
&\text{b)}\quad \mathfrak{R} = \tfrac{1}{2}(\mathfrak{A}.q_u^2 + \mathfrak{B}.q_v^2 + \mathfrak{C}.q_w^2) \quad \text{worin} \quad \text{c)} && q_v^2 = \mathfrak{h}^2\mathfrak{b}_u^2 \quad . \quad . \\
& && q_w^2 = \mathfrak{h}^2\mathfrak{c}_u^2 \quad . \quad . \qquad (143) \\
&\text{d)}\quad P = P^0 + \Sigma\mathfrak{R}
\end{aligned}
$$

Um ferner die Grösse E in (116) zu zerlegen, bringen wir die Torsionsgrössen U', V', W' des Gesammtmoleculs durch (135a, b) in neue Gestalten conform mit

$$
U' = U_0' + \Sigma(\mathfrak{A}\mathfrak{h}.\mathfrak{a}_u + \mathfrak{B}\mathfrak{k}.\mathfrak{b}_u + \mathfrak{C}\mathfrak{l}.\mathfrak{c}_u) \quad \text{worin} \quad U_0' = \Sigma\mathfrak{m}\left(v_0 \frac{dw_0}{dt} - w_0 \frac{dv_0}{dt}\right) \qquad (144)
$$

indem hier U_0', V_0', W_0' die »Torsionsgrössen aller auf ihre Massencentra reducirt gedachten Theilmolecüle innerhalb des Hauptaxensystems des Gesammtmoleculs« bezeichnen. So bildet sich auch die Torsionsenergie E aus ihren Theilen (a) u. (b) mittelst der Grössen (138c) in dieser Weise:

$$
\begin{aligned}
&\text{a)}\quad E^0 = \mathfrak{h}U_0' \quad . \quad . && \Theta_u = \mathfrak{h}\mathfrak{a}_u + \mathfrak{k}\mathfrak{a}_v + \mathfrak{l}\mathfrak{a}_w \\
&\text{b)}\quad \mathfrak{E} = \mathfrak{A}\mathfrak{h}.\Theta_u + \mathfrak{B}\mathfrak{k}.\Theta_v + \mathfrak{C}\mathfrak{l}.\Theta_w \quad \text{worin also} \quad \text{c)} && \Theta_v = \mathfrak{h}\mathfrak{b}_u \quad . \quad . \qquad (145) \\
&\text{d)}\quad E = E^0 + \Sigma\mathfrak{E} && \Theta_w = \mathfrak{h}\mathfrak{c}_u \quad . \quad .
\end{aligned}
$$

Es ist von Interesse, schon jetzt in Kürze auf die mechanische Bedeutung und die geometrische Zusammensetzung der hier neu eingeführten kinetischen Functionen hinzuweisen:

Θ_u, Θ_v, Θ_w in (145c) sind diejenigen Componenten, welche von der Einen resultirenden Rotationsgeschwindigkeit Θ des Gesammtmoleculs auf die natürlichen Drehungsaxen je eines Theilmolecüls entfallen;

$\mathfrak{R}$ in (143b) ist eine Art von Rotationsenergie, welche ein als ausgedehntes Atomensystem betrachtetes Partialmolecül durch den Umschwung des Gesammtmoleculs mitgetheilt erhält, welche also als eine wesentlich positive Grösse zu der demselben schon ursprünglich eigenen Rotationsenergie $\mathfrak{K}$ in (140) vermöge des Molecularverbandes hinzutritt;

$\mathfrak{E}$ in (145b) ist gleichfalls eine Art von Rotationsenergie, welche einem Theilmolecüle erst durch die innere Verdrehung des Gesammtmoleculs zugeführt wird und welche, indem sie ihrer Form nach sowohl positive als negative Werthe mit der Zeit annehmen kann, besonders für die Stellung characteristisch ist, welche die Ebene der resultirenden (von der beharrenden selbständigen Drehungsbewegung herrührenden) Rotationsgrösse einnimmt in Bezug auf die Drehungsaxe des Gesammtmoleculs;

P^0 resp. E^0 ist die Energie der Rotation resp. der Torsion des Systemes der Massencentra der Theilmolecüle. Jene beiden, aus dem Calcül hervorgegangenen und durch Construction auch synthetisch darstellbaren

Theile $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{E}$ der vollständigen inneren mechanischen Energie eines in Atomgruppen gegliederten Molecüls sind von grosser Bedeutung für den dynamischen Zustand, in welchem eine solche Atomgruppe aus dem grösseren Ganzen unter Umständen heraustritt und zugleich nicht minder wichtig für die geometrische Anordnung der Theilmolecüle innerhalb der Gesammtverbindung.

Die vollständigen, nach der Zeit genommenen Differentiale der 3 kinetischen Functionen (141, 143d, 145d) sind:

$$
(146)\qquad
\begin{aligned}
&\text{a)}\quad dT = dT^0 \qquad\qquad + \Sigma d\boldsymbol{\mathfrak{K}}_v + \Sigma d\boldsymbol{\mathfrak{K}}_w + \sum d\boldsymbol{\mathfrak{T}}\\
&\text{b)}\quad dP = dP^0_v + dP^0_w + \Sigma d\mathfrak{K}_v + \Sigma d\mathfrak{K}_w\\
&\text{c)}\quad dE = dE^0_v + dE^0_w + \Sigma d\mathfrak{E}_v + \Sigma d\mathfrak{E}'_w + \Sigma d\mathfrak{E}''_w
\end{aligned}
$$

Sie finden, so weit es neben (140) noch nöthig ist, ihre Erläuterung in den abgekürzten Angaben:

$$
(147)\qquad
\begin{aligned}
&\text{a)}\ dP^0_v = \tfrac{1}{2}(dA_0 . h^2 ..) &&\text{e)}\ d\mathfrak{K}_v = \tfrac{1}{2}\{d\mathfrak{A} . q_u^2 ..\} &&\text{k)}\ d\boldsymbol{\mathfrak{K}}_v = \tfrac{1}{2}(d\mathfrak{A} . \mathfrak{h}^2 ..)\\
&\text{b)}\ dP^0_w = A_0 . h dh .. &&\text{f)}\ d\mathfrak{K}_w = \tfrac{1}{2}\{\mathfrak{A} . d(q_u^2) ..\} &&\text{l)}\ d\boldsymbol{\mathfrak{K}}_w = \mathfrak{A} . \mathfrak{h} d\mathfrak{h} ..\\
&\text{c)}\ dE^0_v = h . dU'_0 .. &&\text{g)}\ d\mathfrak{E}_v = d\mathfrak{A} . \mathfrak{h}\theta_u .. &&\text{m)}\ d\boldsymbol{\mathfrak{T}} = m \frac{d^2\mathfrak{u}}{dt^2} d\mathfrak{u} ..\\
&\text{d)}\ dE^0_w = dh . U'_0 .. &&\text{h)}\ d\mathfrak{E}'_w = \mathfrak{A} d\mathfrak{h} . \theta_u .. &&\\
& &&\text{i)}\ d\mathfrak{E}''_w = \mathfrak{A}\mathfrak{h} . d\theta_u .. &&
\end{aligned}
$$

Diese letztgenannten partiellen Differentiale, in deren Ausdrücken immer einzelne nach der Zeit vollständig genommene Differentiale als Factoren auftreten, lassen sich nach der Reihe in folgender Weise verbinden.

Man hat nach (142), wenn man die bekannten Formeln (§ 11; 12) durch die neuen (bezüglich der Theilmolecüle a. S. 151 eingeführten) Bezeichnnngen modificirt, für das vollständig nach der Zeit genommene in dP_v (116) vorkommende dA den Werth:

$$dA = dA_0 + \Sigma[d\mathfrak{A} . \mathfrak{a}_u^2 \ .. + 2(\mathfrak{h}(\mathfrak{B} - \mathfrak{C})\mathfrak{b}_u\mathfrak{c}_u + \mathfrak{k}(\mathfrak{C} - \mathfrak{A})\mathfrak{C}_u\mathfrak{a}_u + \mathfrak{l}(\mathfrak{A} - \mathfrak{B})\mathfrak{a}_u\mathfrak{b}_u)]dt$$

Führt man also aus (147) die partiellen Differentiale (a, e) ein und setzt

$$
(148)\qquad
\begin{aligned}
&\text{a)}\quad \mathfrak{Q}_u = h^2\mathfrak{b}_u\mathfrak{c}_u + k^2\mathfrak{b}_v\mathfrak{c}_v + l^2\mathfrak{b}_w\mathfrak{c}_w \qquad \mathfrak{Q}_v = h^2\mathfrak{c}_u\mathfrak{a}_u \ .. \qquad \mathfrak{Q}_w = h^2\mathfrak{a}_u\mathfrak{b}_u \ ..\\
&\text{b)}\quad \mathcal{A} = \mathfrak{h}(\mathfrak{B} - \mathfrak{C})\mathfrak{Q}_u + \mathfrak{k}(\mathfrak{C} - \mathfrak{A})\mathfrak{Q}_v + \mathfrak{l}(\mathfrak{A} - \mathfrak{B})\mathfrak{Q}_w
\end{aligned}
$$

so wird

$$(149)\qquad dP_v = dP^0_v + \Sigma d\mathfrak{K}_v + \Sigma\mathcal{A}\,dt$$

Aus denselben Werthen (142) folgt für dP_w (116) mittelst (147b) die Darstellung

$$dP_w = dP^0_w + \Sigma(\mathfrak{A} . dp_u + \mathfrak{B} . dp_v + \mathfrak{C} . dp_w)$$

Transformirt man aber hier die Abkürzungen mit (143c) u. (148a) so, wie

$$\mathrm{d}\mathfrak{p}_u = \mathfrak{a}_u^2 h\,\mathrm{d}h + \mathfrak{a}_v^2 k\,\mathrm{d}k + \mathfrak{a}_w^2 l\,\mathrm{d}l = \frac{1}{2}\,\mathrm{d}\,(\mathfrak{q}_u^2) + (\mathfrak{k}\mathfrak{Q}_v - \mathfrak{l}\mathfrak{Q}_w)\,\mathrm{d}t$$

und zieht noch die Grössen (147f) u. (148b) herbei, so wird

$$\mathrm{d}P_w = \mathrm{d}P^0 + \Sigma \mathrm{d}\mathfrak{R}_w - \Sigma \mathfrak{A}\,\mathrm{d}t \tag{150}$$

Man sieht, wie bei der Hervorbringung der beiden partiellen unendlich kleinen Aenderungen (149) u. (150) eine und dieselbe, nach den Coordinatenrichtungen ebenmässig entwickelte Grösse $\mathfrak{A}$ (148b) beide Male mit entgegengesetzten Vorzeichen entsteht, ein Umstand, der dort den einen, hier den entgegengesetzten Sinn einer Wirkung andeutet.

Um $\mathrm{d}E_v$ in (116) darzustellen, hat man sich nach (144) des Differentiales

$$\mathrm{d}U' = \mathrm{d}U_0' + \Sigma(\mathfrak{a}_u.\lambda + \mathfrak{b}_u.\mu + \mathfrak{c}_u.\nu)\,\mathrm{d}t$$

und seiner Analoga zu bedienen, in denen die auf die Hauptaxen eines Theilmolecüls bezüglichen Grössen λ, μ, ν gebildet sind nach der Art von

$$\lambda = \frac{\mathrm{d}\mathfrak{A}}{\mathrm{d}t}\,\mathfrak{h} + \mathfrak{A}\,\frac{\mathrm{d}\mathfrak{h}}{\mathrm{d}t} + \mathfrak{k}\mathfrak{l}\,(\mathfrak{C} - \mathfrak{B})$$

Wenn nun die innere Torsion der Partialmolecüle nicht ausser Acht gelassen wäre, so würde jeder der Ausdrücke λ, μ, ν noch 2 fernere correspondirende Terme enthalten. So aber bekommt $\mathrm{d}E_v$ mittelst des Differentials (147c) und der Componenten (145c) die Form

$$\mathrm{d}E_v = \mathrm{d}E_v^0 + \Sigma(\lambda\theta_u + \mu\theta_v + \nu\theta_w)\,\mathrm{d}t$$

so dass in Anbetracht der Werthe von λ, μ, ν und der Grössen (147g, h) folgt:

$$\mathrm{d}E_v = \mathrm{d}E_v^0 + \Sigma \mathrm{d}\mathfrak{E}_v + \Sigma \mathrm{d}\mathfrak{E}_w' + \Sigma\mathfrak{Q}'.\mathrm{d}t \tag{151}$$

worin die »characteristische Determinante« auftritt

$$\mathfrak{Q}' = \theta_u.\mathfrak{k}\mathfrak{l}\,(\mathfrak{C} - \mathfrak{B}) + \theta_v.\mathfrak{l}\mathfrak{h}\,(\mathfrak{A} - \mathfrak{C}) + \theta_w.\mathfrak{h}\mathfrak{k}\,(\mathfrak{B} - \mathfrak{A}) \tag{152}$$

Endlich wird $\mathrm{d}E_w$ (116) vermittelst der Werthe (144) u. (147d) verwandelt in

$$\mathrm{d}E_w = \mathrm{d}E_w^0 + \Sigma(\mathfrak{A}\mathfrak{h}.\mathrm{d}_1\theta_u + \mathfrak{B}\mathfrak{k}.\mathrm{d}_1\theta_v + \mathfrak{C}\mathfrak{l}.\mathrm{d}_1\theta_w)$$

Aber hier formen sich die eingeführten Differential-Theile um, wie z. B.

$$\mathrm{d}_1\theta_u = \mathrm{d}h.\mathfrak{a}_u + \mathrm{d}k.\mathfrak{a}_v + \mathrm{d}l.\mathfrak{a}_w = \mathrm{d}\theta_u + (\mathfrak{k}\theta_w - \mathfrak{l}\theta_v)\,\mathrm{d}t$$

Vermöge des Differentials (147i) also und der Determinante (152) erhält man

$$\mathrm{d}E_w = \mathrm{d}E_w^0 + \Sigma \mathrm{d}\mathfrak{E}_w'' - \Sigma\mathfrak{Q}'.\mathrm{d}t \tag{153}$$

Es ist wieder zu beachten, dass bei der Entstehung der beiden partiellen Differentiale (151) u. (153) dieselbe Determinante (152) mit entgegengesetzten Vorzeichen sich einstellt.

Um für's erste den Gedankengang nicht übermässig durch Rechnung zu beschweren, ist es gut, die Gleichungen (123) dadurch zu vereinfachen, dass man von der Ausgedehntheit der wirklichen Atome Abstand nimmt, d. h. dass man die Grössen dQ, $dL_{a,r}$, dR_0 in ihnen bis auf weiteres unterdrückt. Dann gelten also die Relationen

$$(154)\quad \begin{array}{llll} \text{a)} & dT = d\mathfrak{L}_{m,t} & \text{c)} & dP_v = d\mathfrak{L}_{m,r} + d\mathfrak{S}_m \\ \text{b)} & dT + dE_w - dP_v = d\mathfrak{L}_{e,t} & \text{d)} & dP + dE_v = - d\mathfrak{S}_m \end{array}$$

lediglich für das in einem stationären Zustande relativer Bewegungen begriffene System der Massencentra der Atome des ganzen Moleculs, ein Umstand, den man in Betreff der rechten Seite von (154 b) und der Grösse $d\mathfrak{S}_m$ nicht vergessen darf. Führt man nun auf den linken Seiten von (154) für die einzelnen Differentiale ihre in (146 a, 149, 150, 151, 153) entwickelten Werthe ein und ersetzt auf ihren rechten Seiten die dynamischen Elementar-Arbeiten durch ihre in (137, 139) angegebenen Werthe, so gewinnen jene Grundgleichungen die nunmehr auf die Gliederung eines Gesammtmoleculs in Partialmolecüle bezügliche Form:

$$(155\,A) \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \; dT = d\mathfrak{L}_{m,t}$$

$$(155\,B) \cdot \cdot \left\{ \begin{array}{l} dT^0 + \Sigma d\mathfrak{K}_v + \Sigma d\mathfrak{K}_w + \sum d\mathfrak{T} \\ + dE^0_w + \Sigma d\mathcal{E}''_w - \Sigma \mathfrak{d}' . dt \\ - dP^0_v - \Sigma d\mathfrak{R}_v - \Sigma \mathfrak{A} . dt \end{array} \right\} = d\mathfrak{L}^0_{e,t} + \Sigma d\mathfrak{L}_{a,r} + \sum d\mathfrak{L}_{a,t}$$

$$(155\,C) \cdot \cdot \cdot \cdot \; dP^0_v + \Sigma d\mathfrak{R}_v + \Sigma \mathfrak{A} . dt = d\mathfrak{L}^0_{m,r} + \Sigma dL_{e,r} + d\mathfrak{S}_m$$

$$(155\,D) \cdot \cdot \left\{ \begin{array}{l} dP^0 + \Sigma d\mathfrak{R}_v + \Sigma d\mathfrak{R}_w \\ + dE^0_v + \Sigma d\mathcal{E}_v + \Sigma d\mathcal{E}'_w + \Sigma \mathfrak{Q}' . dt \end{array} \right\} = - d\mathfrak{S}_m$$

Angesichts dieser Gleichungen hat man sich zu erinnern, dass die mit dem Index (^{0}) versehenen Terme sich allein auf das System der Massencentra der Theilmolecüle beziehen, dass dagegen die unter Σ stehenden Ausdrücke von einer Atomgruppe zur anderen variiren und in der Vorstellung zusammengefasst werden, dass die räumlich getrennten wirklichen Atome jeder besonderen Gruppe in ihren eigenen Massenmittelpuncten concentrirt seien, und dass endlich das $\sum$ in die engeren Partial-Verbindungen gleichsam hineindringt und die für alle einzelnen Atome des Gesammtmoleculs wechselnden Ausdrücke zusammenfasst.

Es liesse sich, um die Complication dieser Gleichungen und ihre durchgebildete mechanische Verfassung zu erläutern, sehr viel darüber sagen, wie dieselben sich zum »Prinzip der Erhaltung der Energie« verhalten, auf dessen Differentialgleichung ihre Summe, analog wie im vorigen §, sich

reduciren lässt. Allein da die in ihnen aufgestellten, vollständig und ebenmässig gegliederten dynamischen und kinetischen Functionen die inneren Molecularverhältnisse mit geometrischer Präcision zu kennzeichen geeignet sind, wollen wir sogleich versuchen, die geometrische Anordnung der Theilmolecüle innerhalb des Gesammtmolecüles sowie den Zusammenhang zu erforschen, welcher zwischen den Bewegungszuständen jener und dieses vermöge des gesammten Molecular-Verbandes und vermöge der in ihm noch besonders eingerichteten Theilmolecül-Verfassungen bestehen muss. Zu diesem Ende ist es nöthig, nach Art von (154) dasjenige *System von Relationen* aufzustellen, *welches neben der absoluten Translation des ganzen Molecüls auch die Verbindung lediglich der Massencentra der Partialmolecüle ausdrückt*, und zugleich ein anderes *System* hinzufügen, *welches für die Gesammtheit der Theilmolecüle ihren eigenen inneren Zusammenhang analytisch formulirt.* Man hat nun analog zu (154) die beiden Gruppen:

$$\begin{array}{llll}
a_0) & dT = d\mathfrak{L}_{m,t} & & \\
b_0) & dT^0 + dE^0_v - dP^0_v = d\mathfrak{L}^0_{e,t} & b) & \sum d\mathfrak{T} - \Sigma d\mathfrak{R}_v = \sum d\mathfrak{L}_{e,t} \\
c_0) & dP^0_v = d\mathfrak{L}^0_{m,r} + d\mathfrak{S}^0_m & c) & \Sigma d\mathfrak{R}_v = \Sigma d\mathfrak{L}_{e,r} + \Sigma d\mathfrak{S}_e \\
d_0) & dP^0 + dE^0_v = - d\mathfrak{S}^0_m & \mathfrak{d}) & \Sigma d\mathfrak{R}_v + \Sigma d\mathfrak{R}_w = - \Sigma d\mathfrak{S}_e
\end{array} \qquad (156)$$

Hiervon bezieht sich also das System zur linken Hand, wenn man seine einzelnen Gleichungen von einander unabhängig denkt, allein auf die in einem stationären Zustande relativer Bewegungen geäusserte Verbindung der Massencentra aller einzelnen, räumlich getrennten Partialmolecüle; aber desswegen wird sich auch die Grösse $d\mathfrak{S}^0_m$ von jenem früheren $d\mathfrak{S}_m$ (121e) dadurch unterscheiden, dass in den Definitionsformeln (122) an Stelle der Coordinaten der Atommassenmittelpuncte des einen betrachteten Molecüls die Coordinaten der Massencentra der Theilmolecüle eben desselben treten und dass die so erhaltenen Constanten C_0, C'_0, C''_0 in die Definitionsformel (121e) ohne sonstige Veränderungen derselben eingehen.

Die Gruppe zur rechten Hand repräsentirt, — wenn man das (die Theilmolecüle sämmtliche umfassende) Σ hinwegdenkt und das $\sum$ füreinen Augenblick nur auf die Atome eines einzigen Partialmolecüls bezieht, — durch Vermittelung der Differentiale (147 k, l, m) und der Arbeitselemente (136 h, c) diejenigen, nebeneinander aber unabhängig von einander bestehenden Relationen, durch welche wir nach unserer Theorie die Verbindung einer Anzahl von Atomen zu einem eigenartigen Molecüle analytisch zum Ausdruck bringen. Diese Relationen beziehen sich aber nur auf die zum Massencentrum eines Theilmolecüls relative Bewegung seiner Atome und beruhen auf den für die einzelnen Partialmolecüle als giltig angenommenen »Spannkraftsintegralen«, deren wir in ihrer ausführlichen Gestalt nicht hier,

aber doch sogleich bedürfen, wo sich dann auch die Darstellung der für die einzelnen Theilmolecüle verschiedenen Grössen $d\mathfrak{S}_e$ ergeben wird.

Der Umstand nun, dass die Gleichungen (155 A) u. (156 $\mathfrak{a}_0$) identisch sind, besagt nichts anderes als: *dass es für die absolute Translation des ganzen Molecüls und die dabei durch Arbeitsaufwand gewonnene lebendige Kraft gleichgiltig ist, welche besonderen Gruppirungen seine Atome zeigen, wenn nur ihr Gesammtverband und damit der Werth der fortgetragenen Masse erhalten bleibt.* Wir dürfen desshalb bei der Untersuchung der mechanischen Vorgänge und der geometrischen Anordnung in dem Inneren des Gesammtmolecüls von seiner Translation im Raume absehen.

Bringt man aber von (155 B) sowohl von (156 $\mathfrak{b}_0$) als auch (156 $\mathfrak{b}, \mathfrak{c}, \mathfrak{d}$) zugleich in Abzug, so resultirt die Gleichung:

$$\Sigma d\mathfrak{C}''_w - \Sigma\mathfrak{Q}' . dt - \Sigma d\mathfrak{R}_v - \Sigma\mathfrak{A} . dt = 0 \tag{157}$$

welche keine Kräfte oder Drehungsmomente, sondern nur noch solche Grössen enthält, die lediglich von der wirklichen Bewegung und der Anordnung der Theilmolecüle abhängen.

Um auch die beiden anderen Gleichungen (155 C, D) nach demselben Principe zu modificiren, verwerthen wir in anderer Weise die *Voraussetzung, dass jedes Theilmolecül ein solches fester in sich abgeschlossenes Atomensystem repräsentire, für welches das Gesetz der Erhaltung seiner centrifugalen Energie zu Recht bestehe.* Aber dieses findet seinen Ausdruck in den Spannkraftsintegralen (105 b, 107 b, 109 b), deren Arten, falls die innere Torsion der Partialmolecüle ausser Acht gelassen wird, sämmtlich auf dieselbe Form zurück kommen. Indem wir also den Einfluss, den die verschiedenen Modificationen eines Partialmolecüls auf den dynamischen Zustand des Gesammtmolecüls haben können, nicht in Rechnung ziehen und ebenso die Ausgedehntheit auch der wirklichen Atome unbeachtet lassen, nehmen wir an, dass für die $\mathfrak{u}$-Axe eines jeden Partialmolecüls die Relation erfüllt sei:

$$\frac{1}{2}\frac{d\mathfrak{A}}{dt}\mathfrak{h} + \mathfrak{kl}(\mathfrak{C} - \mathfrak{B}) - \mathfrak{L} = c\mathfrak{a} + c'\mathfrak{a}' + c''\mathfrak{a}'' \tag{158}$$

worin c, c', c'' gewisse, auf die festen Ebenen bezügliche Constanten und $\mathfrak{a}, \mathfrak{a}', \mathfrak{a}''$ die »Cosinus der Neigungswinkel zwischen der $\mathfrak{u}$-Axe eines Theilmolecüls und den festen Axen« bedeuten. Da nun die vollständigen Bedingungungen für die innere Abgeschlossenheit eines Theilmolecüls durch die drei auf seine Hauptaxen bezüglichen Gleichungen nach Art von (158) auszudrücken sind, hat man mit Rücksicht auf die in (155 C) rechterseits vorkommende Grösse (138 b) die drei Relationen (158), nachdem sie resp. mit θ_u, θ_v, θ_w und mit dt multiplicirt sind, zu addiren; dies giebt:

$$\frac{1}{2}(d\mathfrak{A} . \mathfrak{h}\theta_u \, . \, .) + \{\theta_u . \mathfrak{kl}(\mathfrak{C} - \mathfrak{B}) \, . \, .\} dt = (\mathfrak{L}\theta_u \, . \, .) dt + (ch_x + c'k_y + c''l_z) dt \tag{159}$$

Denn nach der für (113h) giltigen Bezeichnung h_x, k_y, l_z hat man identisch:

$$\mathfrak{a}\theta_u + \mathfrak{b}\theta_v + \mathfrak{c}\theta_w = h_x \qquad \mathfrak{a}'\theta_u \ldots = k_y \qquad \mathfrak{a}''\theta_u \ldots = l_z$$

Bedient man sich also des Differentials (147g), der Determinante (152) und der Grösse (138b), so lassen sich alle jene für je ein Partialmolecül giltigen Relationen (159) summiren zu:

$$\frac{1}{2}\Sigma d\mathfrak{C}_v + \Sigma\mathfrak{Q}'.dt = \Sigma dL_{e,r} + \Sigma dC_e \tag{160}$$

wobei wir, wenn $\mathfrak{c}$ das »Spannkraftsmaximum« eines Partialmoleculs und $(\mathfrak{c}, \theta)$ den »Winkel zwischen der Hauptspannkraftsaxe ebendesselben und der Rotationsaxe des Gesammtmolecüls« bezeichnet, setzen:

$$dC_e = (ch_x + c'k_y + c''l_z)\,dt = \mathfrak{c}\theta.\cos(\mathfrak{c}, \theta).dt \tag{161a}$$

Zugleich erkennt man, dass die Grösse $d\mathfrak{S}_e$ in (156 $\mathfrak{c}, \mathfrak{d}$) durch:

$$d\mathfrak{S}_e = (c\mathfrak{h}_x + c'\mathfrak{k}_y + c''\mathfrak{l}_z)\,dt = \mathfrak{c}\mathfrak{d}.\cos(\mathfrak{c}, \mathfrak{d})\,dt \tag{161b}$$

definirt ist, wenn $\mathfrak{d}$ die »Geschwindigkeit der selbständigen Drehung eines Theilmolecüls«, $\mathfrak{h}_x$, $\mathfrak{k}_y$, $\mathfrak{l}_z$ die auf die festen Axen entfallenden Componenten derselben und $(\mathfrak{c}, \mathfrak{d})$ den »Winkel zwischen der Rotationsaxe und der Hauptspannkraftsaxe ebendesselben« bedeutet.

Bringt man jetzt von (155C) sowohl (156 c_0) als (160) in Abzug, so resultirt:

$$\Sigma d\mathfrak{K}_v + \Sigma\mathfrak{A}.dt - \frac{1}{2}\Sigma d\mathfrak{C}_v - \Sigma\mathfrak{Q}'.dt = d\mathfrak{S}_m - d\mathfrak{S}^0_m - \Sigma dC_e \tag{162}$$

Aber der Relation (160) steht zur Seite eine andere, welche gleichfalls durch die eigenartige mechanische System-Verfassung der einzelnen Atomgruppen innerhalb des Gesammtmolecüls zur Erfüllung gebracht wird und welche aus denjenigen drei Gleichungen hervorgeht, auf die sich die Relationen (106b, 108b, 110b) in dem Falle reduciren, dass die Ausgedehntheit der wirklichen Atome und ihre Torsionsbewegung innerhalb der Theilmolecüle unberücksichtigt bleiben darf. Die drei Gleichungen nämlich, geformt wie:

$$\frac{1}{2}\frac{d\mathfrak{A}}{dt}\mathfrak{h} + \mathfrak{A}\frac{d\mathfrak{h}}{dt} = -(c\mathfrak{a} + c'\mathfrak{a}' + c''\mathfrak{a}'') \tag{163}$$

geben, mit dt und resp. mit θ_u, θ_v, θ_w multiplicirt und addirt:

$$\frac{1}{2}(d\mathfrak{A}.\mathfrak{h}\theta_u \ldots) + (\mathfrak{A}d\mathfrak{h}\theta_u \ldots) = -(ch_x + c'k_y + c''l_z)\,dt \tag{164}$$

Aber diese Relation, mittelst der Grössen (147g, h) und (161a) anders geschrieben, hat für die Gesammtheit der Theilmolecüle zur Summe:

$$\frac{1}{2}\Sigma d\mathfrak{C}_v + \Sigma d\mathfrak{C}'_v = -\Sigma dC_e \tag{165}$$

Bringt man nun von (155 D) sowohl ($156 d_0$) als (165) in Abzug, so kommt:

$$\Sigma d\mathfrak{K}_v + \Sigma d\mathfrak{K}_w + \frac{1}{2}\Sigma d\mathfrak{L}_v + \Sigma\mathfrak{Q}'.dt = -d\mathfrak{S}_m + d\mathfrak{S}_m^0 + \Sigma dC_e \tag{166}$$

Nun lassen sich die Bedingungen (157, 162, 166), welche durch die relative Anordnung und Bewegung der Theilmolecüle erfüllt werden sollen, mittelst der Grössen

(167)

$$\text{a)}\quad \partial\mathfrak{t}_v = \Sigma d\mathfrak{K}_v + \Sigma\mathfrak{A}.dt \qquad \text{c)}\quad \partial\mathfrak{e}_v = \frac{1}{2}\Sigma d\mathfrak{L}_v + \Sigma\mathfrak{Q}'.dt$$

$$\text{b)}\quad \partial\mathfrak{t}_w = \Sigma d\mathfrak{K}_w - \Sigma\mathfrak{A}.dt \qquad \text{d)}\quad \partial\mathfrak{e}_w = \Sigma d\mathfrak{L}_w'' - \Sigma\mathfrak{Q}'.dt$$

$$\text{e)}\quad \partial\mathfrak{k} = d\mathfrak{S}_m - d\mathfrak{S}_m^0 - \Sigma dC_e$$

auf den übersichtlichen Ausdruck bringen:

(168)

$$\text{a)}\quad \partial\mathfrak{e}_w - \partial\mathfrak{t}_v = 0$$

$$\text{b)}\quad \partial\mathfrak{t}_v - \partial\mathfrak{e}_v = \partial\mathfrak{k}$$

$$\text{c)}\quad \partial\mathfrak{t}_v + \partial\mathfrak{t}_w + \partial\mathfrak{e}_v = -\partial\mathfrak{k}$$

Es ist wichtig, den Ursprung und die Zusammensetzungsweise dieser Relationen vorher zu erwägen, ehe man aus ihnen bindende Schlüsse über die geometrische Natur des Molecularverbandes zu ziehen unternimmt. Die erste (a) beruht auf der Gleichung (155 B), welche genau so wie (123 b) dem *d'Alembert*'schen Princip entstammt; dasselbe gilt von ($156\,b_0$). Desgleichen ist die Summe der Gleichungen (156 b, c, d) nichts anderes als diejenige Differentialgleichung, welche die Veränderung der Summe aller zu den Massenmittelpuncten der Partialmolecüle relativen lebendigen Kräfte dieser Atomgruppen bestimmt. *Demnach ist die Relation (168 a) gefolgert ohne die Mithilfe des Princips der Spannkraftsintegrale.* Dagegen sind die Gleichungen (155 C u. $156\,c_0$ u. 159) wesentlich auf dieses Princip gegründet; *und mit ihnen ist auch die Relation (168 b) von der Annahme der Spannkraftsintegrale schlechthin abhängig.* Dasselbe gilt von (155 D) u. ($156\,d_0$) u. (165). *Folglich ist auch die Relation (168 c) als eine Consequenz derselben Integrale aufzufassen.* Die Zusammensetzungsart der linken Seiten von (168) entspricht vollkommen derjenigen in (123). Denn das dort vorkommende dT hat in den jetzigen Bedingungsgleichungen kein Analogon zu fordern. Ferner entspricht $\partial\mathfrak{e}_v$ dem dortigen dQ insofern, als es auf diese Grösse in der Form und der Bedeutung zurückkommt, wenn man für jedes Theilmolecül das Differential (147 g) durch die Annahme vernichtet, dass diese Atomengruppe erstarrt sei. Aber dasselbe $\partial\mathfrak{e}_v$ vertritt hier merkwürdiger Weise das Analogon zu jenem dR_0, welches nur in dem Differential (147 h) zu suchen wäre, bei der Bildung von (166) jedoch herausgetreten ist.

Es ist nicht ohne Interesse, aus den 3 Relationen (168), welche zwischen den 4 Differentialen (167 a, b, c, d) bestehen, eine denselben aequivalente

Gruppe von Beziehungen zu folgern, deren jede nur 2 derartige Energie-Elemente enthält; diese ist:

$$
\begin{aligned}
2\partial\mathfrak{r}_v + \partial\mathfrak{r}_w &= 0 & \qquad \tfrac{1}{2}\partial\mathfrak{r}_w + \partial\mathfrak{e}_v &= -\partial\mathfrak{h} \\
\partial\mathfrak{r}_v - \partial\mathfrak{e}_v &= \partial\mathfrak{h} & \qquad 2\partial\mathfrak{e}_w + \partial\mathfrak{r}_w &= 0 \\
\partial\mathfrak{e}_w - \partial\mathfrak{r}_v &= 0 & \qquad \partial\mathfrak{e}_w - \partial\mathfrak{e}_v &= \partial\mathfrak{h}
\end{aligned}
\tag{169}
$$

Will man nun auf analytischem Wege diejenigen ganz besonderen Gesetzmässigkeiten aufsuchen, welche die vollkommene Verwirklichung der zur Erhaltung des Moleculs erforderlichen Bedingungen bieten und welche zugleich der Constitution desselben die grösste Einfachheit verleihen, so sind die normalen Werthe der Differentiale (167 a, b, c, d) in Betracht zu ziehen, solche Beträge also, um welche deren allgemeine Werthe schwanken. Nun liegt, wie man sieht, die Ursache der Schwankungen der Grösse

$$\partial\mathfrak{e}_w = \Sigma(\mathfrak{A}\mathfrak{h}d\theta_u \;.\;.\;) - \Sigma\{\mathfrak{A}\mathfrak{h}(\theta_v\mathfrak{l} - \theta_w\mathfrak{k})_{\cdot}\;.\;.\;\}\,dt \tag{170}$$

hauptsächlich darin, dass die möglichen Werthveränderungen der Verhältnisse $\mathfrak{h}:\theta_u$, $\mathfrak{k}:\theta_v$, $\mathfrak{l}:\theta_w$ der characteristischen Determinante (152) negative und positive Werthe verleihen können, auch wenn die Vorzeichen der Rotationsgrössen $\mathfrak{A}\mathfrak{h}$, $\mathfrak{B}\mathfrak{k}$, $\mathfrak{C}\mathfrak{l}$ dieselben bleiben. Desshalb wird derjenige Rotationszustand, der unter allen möglichen die normale innere Verfassung eines in Partialmolecüle gegliederten Gesammtmolecüles kennzeichnet, durch die Bedingungen

$$\text{a)}\quad \Sigma\mathfrak{Q}' = 0 \qquad \text{oder beschränkter} \qquad \text{b)}\quad \mathfrak{Q}' = 0 \tag{171}$$

gegeben sein. Aber die letztere verlangt, analog wie im vorigen §, die Gleichheiten

$$\mathfrak{h} = \theta_u \qquad \mathfrak{k} = \theta_v \qquad \mathfrak{l} = \theta_w \tag{171c}$$

oder: *dass die Rotationsgeschwindigkeits-Componenten eines jeden Partialmolecüls, sowie sie um die Axen des grössten, des mittleren und des kleinsten seiner Hauptträgheitsmomente bestehen, in einer unbestimmten Reihenfolge den denselben Axen parallelen Componenten der Umdrehungsgeschwindigkeit des Gesammtmolecüles gleich sein müssen, so dass die augenblicklichen Rotationsaxen aller Theilmolecüle ein System von Parallelen zur Drehungsaxe des Gesammtmolecüls repräsentiren, und dass bei allen diesen Atomgruppen die Drehung in demselben Sinne und mit derselben Geschwindigkeit erfolgt.* VII

Nimmt man nun die Gleichungen (171c) als Ausdruck der für endliche Zeitstrecken beharrenden oder nur zu einzelnen Zeitpuncten vorhandenen normalen Molecular-Verfassung an und setzt:

$$\text{a)}\quad d\mathfrak{r}_v = \tfrac{1}{2}\Sigma(d\mathfrak{A}\,.\,\mathfrak{h}^2\;.\;.\;) = \Sigma d\mathfrak{K}_v \qquad \text{b)}\quad d\mathfrak{r}_w = \Sigma(\mathfrak{A}\,.\,\mathfrak{h}d\mathfrak{h}\;.\;.\;) = \Sigma d\mathfrak{K}_w \tag{172}$$

so kann man sagen, dass $\partial\mathfrak{e}_w$ um den Werth von $d\mathfrak{r}_w$ herumschwankt und

ihn erreicht, so oft die Drehung der Partialmolecüle derjenigen des Gesammtmolecüls in Geschwindigkeit und Richtung gleichkommt, und dass alle diese Axen in dieselbe Grade fallen, wenn die Massencentra der Theilmolecüle genau auf die Rotationsaxe des Gesammtmolecüls zu liegen kommen.

Es ist ferner klar, dass unter denselben Annahmen (171 c) der Werth der Grösse

$$\partial\mathfrak{e}_v = \frac{1}{2}\Sigma(d\mathfrak{A}\,.\,\mathfrak{h}\theta_u\ .\ .\ ) + \Sigma\{\mathfrak{A}\mathfrak{h}(\theta_v\mathfrak{l} - \theta_w\mathfrak{k})\ .\ .\ \}dt \tag{173}$$

um den Werth von $d\mathfrak{r}_v$ herumschwankt und ihn unter genau denselben Umständen, wie eben gesagt, vorübergehend annimmt oder für die Dauer behält.

Unter eben solchen Verhältnissen (171 c) verwandelt sich die Grösse (148 b) in

$$\begin{aligned}\mathcal{A}_0 &= \theta_u(\mathfrak{B} - \mathfrak{C})\mathfrak{Q}_u + \theta_v(\mathfrak{C} - \mathfrak{A})\mathfrak{Q}_v + \theta_w(\mathfrak{A} - \mathfrak{B})\mathfrak{Q}_w \\ &= \mathfrak{A}(\theta_w\mathfrak{Q}_w - \theta_v\mathfrak{Q}_v) + \mathfrak{B}(.-.) + \mathfrak{C}(.-.)\end{aligned}$$

Nun gestatten die Werthe (138 c) und (148 a) sofort die Reduction:

$$\begin{aligned}\theta_w\mathfrak{Q}_w - \theta_v\mathfrak{Q}_v &= (k^2 l\,.\,\mathfrak{a}_v - kl^2\,.\,\mathfrak{a}_w)(\mathfrak{b}_v\mathfrak{c}_w - \mathfrak{b}_w\mathfrak{c}_v) \text{ etc.} \\ &= \mathfrak{a}_v\mathfrak{a}_w\,.\,h(l^2 - k^2) + \mathfrak{a}_w\mathfrak{a}_u\,.\,k(h^2 - l^2) + \mathfrak{a}_u\mathfrak{a}_v\,.\,l(k^2 - h^2)\end{aligned}$$

Es wird also:

$$\text{(174) a)}\quad \mathcal{A}_0 = \begin{vmatrix}\mathfrak{D}_u\ , & \mathfrak{D}_v\ , & \mathfrak{D}_w \\ kl\ , & lh\ , & hk \\ h\ , & k\ , & l\end{vmatrix} \quad \text{worin} \quad \text{b)}\ \begin{aligned}\mathfrak{D}_u &= \mathfrak{A}\,.\,\mathfrak{a}_v\mathfrak{a}_w + \mathfrak{B}\,.\,\mathfrak{b}_v\mathfrak{b}_w + \mathfrak{C}\,.\,\mathfrak{c}_v\mathfrak{c}_w \\ \mathfrak{D}_v &= \mathfrak{A}\,.\,\mathfrak{a}_w\mathfrak{a}_u\quad .\quad . \\ \mathfrak{D}_w &= \mathfrak{A}\,.\,\mathfrak{a}_u\mathfrak{a}_v\quad .\quad .\end{aligned}$$

Man hat ferner zwischen den Componenten (138 c) und den Ausdrücken (143c) ganz im Allgemeinen 3 Beziehungen nach der Art von

$$\text{a)}\ \theta_u^2 = q_u^2 + 2p_u \qquad \text{wo} \qquad \text{b)}\ p_u = kl\,.\,\mathfrak{a}_v\mathfrak{a}_w + lh\,.\,\mathfrak{a}_w\mathfrak{a}_u + hk\,.\,\mathfrak{a}_u\mathfrak{a}_v \tag{175}$$

Demnach wird man anstatt dieser vermöge der Bedingungen (171c) haben:

$$q_u^2 = \mathfrak{h}^2 - 2p_u \qquad q_v^2 = \mathfrak{k}^2 - 2p_v \qquad q_w^2 = \mathfrak{l}^2 - 2p_w \tag{175 c}$$

Zu einer Zeit also, wo die differentielle Energie $\partial\mathfrak{e}_w$ (170) resp. $\partial\mathfrak{e}_v$ (173) dem Werthe $d\mathfrak{r}_w$ (172b) resp. $d\mathfrak{r}_v$ (172a) gleichkommt, wird die wesensgleiche Grösse $\partial\mathfrak{r}_v$ (167a), d. i.

$$\partial\mathfrak{r}_v = \frac{1}{2}\Sigma(d\mathfrak{A}\,.\,q_u^2\ .\ .\ .\ ) + \Sigma\{\mathfrak{h}(\mathfrak{B} - \mathfrak{C})\mathfrak{Q}_u\ .\ .\ \}dt \tag{176}$$

vermöge (174 a u. 175 c) nothwendig übergegangen sein müssen in:

$$\partial\mathfrak{r}_v = d\mathfrak{r}_v - \Sigma(d\mathfrak{A}\,.\,p_u + d\mathfrak{B}\,.\,p_v + d\mathfrak{C}\,.\,p_w) + \Sigma\mathcal{A}_0\,.\,dt \tag{177}$$

Richtet man jetzt sein Augenmerk auf die besondere Zusammensetzung der

innerhalb dieses augenblicklichen Werthes vorkommenden Ausdrücke (175b) und (174a), so sieht man, dass unter einer einzigen, überraschend einfachen Bedingung dieser Werth von $\partial\mathfrak{r}_v$ auf denjenigen von $d\mathfrak{r}_v$ (172a) zurückkommt. Dies tritt nämlich dann ein, wenn das Gesammtmolecül um nur eine einzige seiner natürlichen Drehungsaxen mit einer gewissen Geschwindigkeit rotirt und um die beiden anderen Hauptaxen gar keine Rotationsbewegung besitzt. In der That, wenn die Bedingungen

$$h = \theta \qquad k = 0 \qquad l = 0 \tag{178}$$

zu einem Zeitpunct oder für die Dauer einer gewissen Zeitstrecke erfüllt sind, ist:

$$p_u = p_v = p_w = 0 \qquad \text{und} \qquad \mathfrak{M}_0 = 0 \tag{179}$$

Dann aber werden zugleich nach § 11; 12 die Richtungscosinus α, α', α'' der u-Axe des Gesammtmolecüls constant; also behält diese Axe ihre Richtung, so lange sie nicht durch Stösse gewaltsam verrückt wird.

Daher darf man sagen, dass auch $\partial\mathfrak{r}_v$ (177) um den Werth von $d\mathfrak{r}_v$ (172a) herumschwankt und ihn annimmt, so oft eine der drei Hauptaxen des Gesammtmolecüls zu seiner alleinigen und in ihrer Richtung unveränderlichen Drehungsaxe wird.

Unter den Bedingungeu (171c) wird auch die differentielle Energie $\partial\mathfrak{r}_w$ (167b) d. i.

$$\partial\mathfrak{r}_w = \tfrac{1}{2}\Sigma\{\mathfrak{A}.d(q_u^2) \quad . \quad . \quad \} - \Sigma\{\mathfrak{h}(\mathfrak{B} - \mathfrak{C})\mathfrak{Q}_u \quad . \quad . \quad \}dt \tag{180}$$

übergehen in

$$\partial\mathfrak{r}_w = d\mathfrak{r}_w - \Sigma(\mathfrak{A}.dp_u + \mathfrak{B}.dp_v + \mathfrak{C}.dp_w) - \Sigma\mathfrak{M}_0.dt \tag{181}$$

so dass auch diese Grösse um den Werth von $d\mathfrak{r}_w$ (172b) im Allgemeinen herumschwankt und ihn behält, so lange die Drehuug des Gesammtmolecüls um eine einzige seiner Hauptaxen erfolgt.

Es ergieht sich also, dass unter den durch (171c) u. (178) definirten normalen Umständen folgende Relationen zur Erfüllung kommen:

$$\partial\mathfrak{r}_v = \partial\mathfrak{e}_v = d\mathfrak{r}_v \qquad \partial\mathfrak{r}_w = \partial\mathfrak{e}_w = d\mathfrak{r}_w \tag{182}$$

Vermöge derselhen reduciren sich die Hauptbedingungen (168) auf:

$$\begin{gathered} d\mathfrak{r}_v = \frac{1}{2}\Sigma(d\mathfrak{A}.\mathfrak{h}^2 + d\mathfrak{B}.\mathfrak{k}^2 + d\mathfrak{C}.\mathfrak{l}^2) = 0 \quad d\mathfrak{r}_w = \Sigma(\mathfrak{A}\mathfrak{h}d\mathfrak{h} + \mathfrak{B}\mathfrak{k}d\mathfrak{k} + \mathfrak{C}\mathfrak{l}d\mathfrak{l}) = 0 \\ \partial k = d\mathfrak{S}_m - d\mathfrak{S}_m^0 - \Sigma dC_e = 0 \end{gathered} \tag{183}$$

Aber vermöge (178) reduciren sich zugleich die Bedingungen (171c) auf:

$$\mathfrak{h} = h\mathfrak{a}_u \qquad \mathfrak{k} = h\mathfrak{b}_u \qquad \mathfrak{l} = h\mathfrak{c}_u \quad ; \quad \mathfrak{d} = \sqrt{\mathfrak{h}^2 + \mathfrak{k}^2 + \mathfrak{l}^2} = h \tag{184}$$

Demnach verwandeln sich die in (172) vorkommenden partiellen Differentiale

(147k, l) der vollständigen Rotationsenergie $\mathfrak{R}$ eines Partialmoleculs vermöge der Formeln

$$\mathfrak{h}d\mathfrak{h} = hdh \,.\, \mathfrak{a}_u^2 + h^2(\mathfrak{a}_u\mathfrak{b}_u \,.\, \mathfrak{l} - \mathfrak{c}_u\mathfrak{a}_u \,.\, \mathfrak{k})\,dt \;;\; \mathfrak{b}_u\mathfrak{c}_u \,.\, \mathfrak{h}(\mathfrak{B} - \mathfrak{C}) + \mathfrak{c}_u\mathfrak{a}_u \,.\, \mathfrak{k}(\mathfrak{C} - \mathfrak{A}) + \,.\, = 0$$

in

$$(185) \qquad \begin{array}{lll} d\mathfrak{R}_w = \mathfrak{M} \,.\, hdh & \text{wo} & \mathfrak{M} = \mathfrak{A}\mathfrak{a}_u^2 + \mathfrak{B}\mathfrak{b}_u^2 + \mathfrak{C}\mathfrak{c}_u^2 \\ d\mathfrak{R}_v = d\mathfrak{M} \,.\, \frac{h^2}{2} & \text{»} & d\mathfrak{M} = d\mathfrak{A} \,.\, \mathfrak{a}_u^2 + d\mathfrak{B} \,.\, \mathfrak{b}_u^2 + d\mathfrak{C} \,.\, \mathfrak{c}_u^2 \end{array}$$

Denn eben durch die Annullirung der hier angegehenen Determinante, die aus (152) durch (184) entstanden ist, kommt es dahin, dass derjenige Theil von $d\mathfrak{R}_w$, welcher einer Lagenveränderung der Hauptaxen eines Theilmoleculs entspricht, stets $= 0$ ist, so lange die Bedingungen (184) hestehen. Man hat also unter solchen Umständen nur noch das eine Trägheitsmoment $\mathfrak{M}$ zu beachten, welches einem Partialmolecüle in Bezug auf eine zur u-Axe oder alleinigen Drehungsaxe des Gesammtmoleculs parallelen Transversale zukommt und hat ferner nur diejenige Veränderung desselben $\mathfrak{M}$ zu betrachten, welche durch Veränderung der relativen Anordnung seiner wirklichen Atome im Allgemeinen hervorgerufen wird. Man muss jedoch die Vorstellnng festhalten, dass keineswegs für jedes Theilmolecül die Rotation auf eine einzige seiner Hauptaxen heschränkt wird, wenn das Gesammtmolecül durch eine solche Beschränkung den normalen Rotationszustand annimmt nnd wenn auch die resultirende Umdrehungsgeschwindigkeit eines jeden Partialmoleculs $= h$ verhleiht.

Nun werden aher die für die normalen intramolecularen Zustände giltigen Bedingungen (183) durch die Werthe (185) noch weiter vereinfacht zu:

$$(186) \qquad \begin{array}{l} \alpha)\;\; \Sigma d\mathfrak{R}_v = \frac{h^2}{2}\Sigma d\mathfrak{M} = 0 \qquad \beta)\;\; \Sigma d\mathfrak{R}_w = hdh\Sigma\mathfrak{M} = 0 \;,\; \text{d. i. } dh = 0 \\ \qquad\qquad \gamma)\;\; d\mathfrak{S}_m - d\mathfrak{S}_m^0 - \Sigma dC_s = 0 \end{array}$$

Die Gleichung (α) enthält aber das Gesetz:

IIX *Der Normalzustand eines Gesammtmoleculs, bei welchem dessen Partialmolecüle sämmtlich mit derselben Geschwindigkeit und in demselben Sinne um parallele Axen von unveränderlicher Richtung rotiren, kann nicht bestehen, ohne dass auch zugleich diejenigen an den lebendigen Kräften der Rotationsbewegungen der Theilmolecüle vorgehenden unendlich kleinen partiellen Aenderungen, welche durch innere Lagenveränderungen der Atome dieser Partialmolecüle hervorgerufen werden, immer für das ganze Molecül eine Summe $= 0$ haben.*

Wenn also einige Theilmolecüle eine zeitweilige Vergrösserung ihrer Ausdehnung dadurch erfahren, dass die Massencentra ihrer Atome sich weiter von den Hauptaxen jener während ihrer Drehungsbewegung um deren Massenmittelpuncte entfernen, so müssen gleichzeitig andere Partialmolecüle

eine in der Dauer entsprechende Verminderung ihrer Ausdehnung dadurch erfahren, dass die Massenmittelpuncte ihrer Atome unter fortdauernder Rotationsbewegung den Massencentren jener näher rücken.

Und die Gleichung (β) enthält das einfache Gesetz:

IX *Es gehört zur normalen dynamischen Verfassung eines in Partialmolecüle gegliederten Gesammtmolecüls, dass es sich mit einer constanten Geschwindigkeit um eine Axe von unveränderlicher Richtung drehe.*

Allgemeiner gefasst, verlangt dasselbe Gesetz: *dass, wenn einige Theilmolecüle eine Vergrösserung der Energie ihrer Drehung um ihre Massencentra durch zeitweilige Angriffe innerer Kräfte erfahren, die anderen Partialmolecüle eine entsprechende Verminderung ihrer Rotationsenergie erleiden müssen.*

Wenn also einige Theilmolecüle der Rotation des Gesammtmolecüls in ihrer Drehung um ihre Massencentra vermöge grösserer Geschwindigkeit voraneilen, so müssen die anderen Partialmolecüle mit einer zeitweilig in entsprechendem Maasse verminderten Rotationsgeschwindigkeit gegen die Drehung des Gesammtmolecüls zurückbleiben.

Die Summe der Gleichnngen (α) u. (β) ergiebt in der Formel

$$d\mathfrak{r}_v + d\mathfrak{r}_w = 0 \quad ; \qquad \text{folglich} \qquad \Sigma\mathfrak{R} = \Sigma\frac{\mathfrak{h}^2\mathfrak{M}}{2} = \text{const.} \tag{187}$$

das nach den vorigen beiden Gesetzen schon selbstverständliche Gesetz:

X *Der normale Rotationszustand eines in Partialmolecüle gegliederten Gesammtmolecüls verlangt, dass die Summe der lebendigen Kräfte der Rotationsbewegungen dieser Theilmolecüle um ihre Massencentra eine unveränderliche Grösse ist.*

Ferner reduciren sich die Relationen (156 $\mathfrak{b}, \mathfrak{c}, \mathfrak{d}$) vermöge (186 α, β) auf:

$$\mathfrak{b})\ \sum d\mathfrak{T} = \sum d\mathfrak{L}_{a,t} \qquad \mathfrak{c})\ \Sigma d\mathfrak{L}_{a,r} = 0 \qquad \mathfrak{d})\ \Sigma d\mathfrak{S}_a = 0 \tag{188}$$

Hiervon ist die Gleichung ($\mathfrak{b}$) nur der differentielle Ausdruck des Satzes: dass die Summe der Arbeiten der Kräfte $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$, welche die Massenmittelpuncte der einzelnen Atome aller Theilmolecüle angreifen und sowohl aus dem Innern des Gesammtmolecüls, wie aus seiner Umgebung herrühren, der Zunahme der Summe der lebendigen Kräfte derjenigen Schwingungs-Bewegungen gleich ist, welche die Massencentra der einzelnen Atome aller Theilmolecüle resp. in Bezug auf deren Massenmittelpuncte und ebenso in Bezug auf deren als ruhend vorgestellte Hauptaxen ausführen. Es ist also vermöge dieser Differentialgleichung noch erforderlich: XI *dass die Summe der Arbeiten der inneren und äusseren Kräfte, welche die Atome aller Partialmolecüle bei ihren relativen Verschiebungen beschleunigen, im Mittelwerth = 0 verbleibe, damit die Energie solcher Schwingungsbewegungen einen für das ganze Molecül constanten Werth behalte.*

Die Gleichung (c), durch Einführung der normalen Werthe (184) in die Definitionsformel (136b) uud Unterdrückung des Factors h auf die Form gebracht:

(188 c')
$$\Sigma(\mathfrak{L}\mathfrak{a}_u + \mathfrak{M}\mathfrak{b}_u + \mathfrak{N}\mathfrak{c}_u) = 0$$

unterwirft die durchaus normale Verfassung eines in Partialmolecüle ge-

XII gliederten Gesammtmolecüles dem Gesetze: *dass die Summe derjenigen Componenten, welche von den die einzelnen Theilmolecüle angreifenden Drehungsmomenten auf die eine Rotationsaxe des Gesammtmolecüls entfallen, stets = 0 sei.*

Und die Gleichung (d), nach Einsetzung derselben Werthe (184) in die Definitionsformel (161 b) und Weglassung desselben Factors h in der Form geschrieben:

(188 d')
$$\Sigma \mathfrak{o} \,.\, \cos(\mathfrak{o}, u) = 0$$

enthält bezüglich der relativen Lagen der Hauptspannkraftsebenen der einzelnen Theilmolecüle den Satz:

XIII *Wenn die Spannkraftsmaxima der Partialmolecüle durch ihren Werthen proportionale Strecken auf ihren resp. Hauptspannkraftsaxen dargestellt sind, so wird der mechanische Zustand des Gesammtmolecüls die geringste Alteration nur dann erfahren, wenn jenes System von Linien, einem im Gleichgewichte befindlichen Kräftesysteme vergleichbar, in der Projection auf die eine Drehungsaxe des Gesammtmolecüls eine in sich zurücklaufende Kette grader Linien ergiebt.*

Wenn also in dem Gesammtmolecüle immer je zwei Partialmolecüle mit demselben Spannkraftsmaximum vorkommen, wird dieser Forderung genügt sein, so lange die Hauptspannkraftsebenen beider gegen die eine Drehungsaxe jenes solche Neigungswinkel haben, deren Unterschied = 2 Rechten ist, wofern man für beide denjenigen Theil jener Axe allein ins Auge fasst, um den die Drehung, vom Centrum aus betrachtet, in demselben Sinn erfolgt.

Wenn nun ein Molecül eine grade Anzahl identischer Partialmolecüle enthält, wird deren Anordnung dann im höchsten Maasse normal sein, wenn ihre Hauptspannkraftsebenen paarweise solche Lagen einnehmen, die eine diametrale Symmetrie besitzen.

Man darf nicht vergessen, dass die ausgesprochenen Gesetze nur ganz besondere Fälle der Verwirklichung der Hauptbedingungen (168) enthalten, die auch in einer weit allgemeineren Weise erfüllt sein können, ohne den Fortbestand des Gesammtmolecüles zu bedrohen; aber man darf behaupten, dass die durch die gegebenen Gesetzte definirte mechanische Verfassung eines Molecüls derjenige Zustand sein muss, welcher in dem Wechsel aller mit den Hauptbedingungen verträglichen Zustände immer wieder angenommen und übergangen wird.

Nachdem nun die beharrenden Bewegungskräfte, welche die Verfassung des Molecüles complicirter machen können, in den Determinanten (171 b) und (174 a) vorläufig entfernt und nachdem die inneren Bewegungen der Theilmolecüle für sich betrachtet worden sind, ist es von Interesse, die Bewegung ihrer Massencentra innerhalb des gesammten Molecularverbandes zu betrachten und diejenigen Mittelwerthe aufzusuchen, welche den hierbei in Wirkung tretenden kinetischen und dynamischen Functionen für eine unbeschränkt gedachte Dauer der Unversehrtheit des Molecüls zukommen müssen.

Vereinfacht man die Relationen ($156\,b_0$, c_0, d_0) durch die Annahme, dass $dh = 0$, $k = l = 0$ sei: so reduciren sich jene für die Verbindung der Massencentra der Theilmolecüle aufgestellten Gleichungen, unabhängig von einander, auf:

$$\begin{aligned} b_0)\quad & dT^0 - dA_0 \cdot \frac{h^2}{2} = d\mathfrak{L}^0_{e,t} && \text{wo} \quad d\mathfrak{L}^0_{e,t} = \Sigma(\Xi_0 \, du_0 \ \ . \ . \ . \ ) \\ c_0)\quad & dA_0 \cdot \frac{h^2}{2} = d\mathfrak{L}^0_{m,r} + d\mathfrak{S}^0_m && \text{»} \quad d\mathfrak{L}^0_{m,r} = A_0 \, . \, hdt \qquad (189) \\ d_0)\quad & dA_0 \cdot \frac{h^2}{2} + h \, . \, dU'_0 = - d\mathfrak{S}^0_m && \text{»} \quad d\mathfrak{S}^0_m = \mathbf{C}_0 . \cos(\mathbf{C}_0, u) . hdt \end{aligned}$$

Insbesondere bedentet hierin $\mathbf{C}_0$ das constante Spannkraftsmaximum, welches dem in einem der Beharrung fähigen Zustande relativer Bewegungen begriffenen Systeme der Massencentra der Theilmolecüle im Augenblicke seiner Entstehung zu eigen gegeben wurde in Bezug auf eine Axe, die wegen der durch Bedingungsgleichungen beschränkten Wirkungsweise innerer und äusserer Kräfte eine unveränderliche Richtung im Raum bewahrt. Wofern aber die zu dieser Axe normale Ebene, d. i. die »Hauptspannkraftsebene des Massencentra-Systemes« in der That so gelegen sein soll, dass in ihr die Summe der Centrifugalkräfte-Arbeiten ein Maximum werde, muss sie hinfort als senkrecht auf der alleinigen Drehungsaxe des Molecüls betrachtet werden. Denn nur so lange hat die Hauptspannkraftsaxe als feste Richtung in ihrer räumlichen Verschiedenheit von den Hauptaxen eine besondere mechanische Bedeutung, als diese Axen sowohl im Molecüle als im Raume sich bewegen. Demnach ist in Uebereinstimmung mit der jetzigen beschränkten Annahme der durchaus normalen inneren Molecularverhältnisse $\cos(\mathbf{C}_0, u) = 1$ zu nehmen.

Die Gleichung (b_0), seit dem Abschluss der Bildung ($t = 0$) des Molecüls bis zu einem beliebigen Zeitpuncte ($t = \tau$) seines Bestehens integrirt gedacht, ergiebt:

$$\Delta T^0 - \Delta A_0 \cdot \frac{h^2}{2} = \Delta \mathfrak{L}^0_{e,t} \qquad (190\,b_0)$$

Hierin bedeutet also ΔT^0 den endlichen Zuwachs, den die Energie der

Schwingungsbewegungen der Theilmolecül-Centra im Verlauf der Zeitstrecke τ erfahren hat, und $\varDelta A_0$ die Veränderung, welche das Trägheitsmoment desselben Systemes in derselben Zeit erlitten hat. Man muss die Grösse $\varDelta T^0$ als eine Vermehrung der »calorischen Energie« des Moleculs betrachten; man muss zugleich die Grösse $\varDelta A_0 . \frac{h^2}{2}$, die an sich negativ oder positiv ist, je nachdem das System der Theilmolecül-Centra sich verdichtet oder ausdehnt, als diejenige innere Arbeit ansehen, welche zu Veränderungen der Lagen dieser Puncte im Innern des Gesammtmolecüles aufgewendet wird. Nach dieser von der »mechanischen Theorie der Wärme« dictirten Auffassung enthält die Gleichnng $(190\,b_0)$ den bekannten Grundsatz:

XIV *Wenn innere und äussere Kräfte die Massencentra der näheren Bestandtheile eines Molecüls angreifen, so ist die von ihnen in einer gewissen Zeit geleistete Arbeit äquivalent mit dem Zuwachs, den die (im mechanischen Arbeitsmaasse ausgedrückte) calorische Energie dieser Massencentra in derselben Zeit erfährt, vermindert um diejenige Arbeitsgrösse, welche gleichzeitig, ohne sich in calorische Energie zu verwandeln, zu intramolecularen Lagenveränderungen d. h. zu innerer Arbeit aufgewendet wird.*

Wird über die Gleichung $(189\,c_0)$ ebenfalls eine Integration ausgeführt, so kommt:

$$(190\,c_0) \qquad \varDelta A_0 . \frac{h^2}{2} = h \int_0^\tau A_0 dt + h\mathbf{C}_0 . \tau$$

oder, wenn man den Mittelwerth $\bar{A}_0$ des Drehungsmomentes A_0 einführt:

$$(109\,c_0) \qquad \varDelta A_0 . \frac{h^2}{2} = h(\bar{A}_0 + \mathbf{C}_0)\tau \qquad \text{für} \qquad \bar{A}_0 = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau A_0 dt$$

Zufolge dieser Gleichung würde also die Aenderung $\varDelta A_0$ von dem einmaligen Abschlusse der Molecularbildung an mit wachsender Zeit in's Unbegrenzte wachsen, wenn das Drehungsmoment A_0 stets dieselbe Grösse bewahrte; wenn aber $\bar{A}_0 = -\mathbf{C}_0$ ist, so bleibt $\varDelta A_0 = 0$ für eine beliebige Zeitstrecke. Man hat also das Theorem:

XV *Wenn der Werth des Drehungsmomentes, welches das System der Massencentra aller Theilmolecüle angreift, um die Constante $-\mathbf{C}_0$ herumschwankt, so wird in derselben Aufeinanderfolge des Wachsens und Abnehmens das Trägheitsmoment dieses Systemes bald grösser, bald kleiner als im Anfang sein.*

Das Trägheitsmoment des Gesammtmolecüles um seine Drehungsaxe muss demnach um einen zugleich mit (dem Mittelwerthe) seiner Rotations-

geschwindigkeit constanten Werth herumschwanken, wenn die Summe aus dem augenblicklichen Werthe des wirkenden Drehungsmomentes und der Constante $\mathbf{C}_0$ abwechselnd positiv und negativ ist.

Wenn diese Bedingung erfüllt ist, wird für beliebige Zeit der Mittelwerth

$$\overline{\frac{dA_0}{dt} \cdot \frac{h^2}{2}} = \overline{\Sigma\, mh^2 r_0 . \frac{dr_0}{dt}} = 0$$

sein, wobei r_0 den Abstand des Massenmittelpunctes eines Theilmolecüls von der Drehungsaxe des Gesammtmolecüls repräsentirt. Bedient man sich nun der ganz besonderen, aber nach dem Vorangegangenen berechtigten Vorstellung, dass die Massencentra der Partialmolecüle sämmtlich mit derselben Winkelgeschwindigkeit die eine bevorzugte Hauptaxe des Gesammtmolecüls umlaufen: so kann man die intramolecularen Bewegungen dieser Puncte auf eine Schaar von Kreiscylinder-Flächen beziehen, deren gemeinschaftliche Axe durch die Rotationsaxe des Gesammtmolecüls gegeben ist, wenn man mit dieser eine Schaar von parallelen Ebenen verbunden denkt, die alle auf der genannten Axe senkrecht stehen. Dann wird der Radins des Kreisschnittes einer gewissen Cylinderfläche mit irgend einer jener Ebenen unter r_0 zu verstehen sein. Stellt man sich nun vor, dass immer je zwei Theilmolecüle von gleichen Massen ihre Centra in den Endpuncten irgend eines einem solchen Circulardurchschnitte angehörigen Diameters besitzen nnd dass diese Centra jederzeit gleiche unendlich kleine Strecken dr_0 in entgegengesetztem Sinne znrücklegen, also entweder beide zugleich von der Drehungsaxe fort oder zu ihr hin rücken, so ersieht man die einfachste der Möglichkeiten, wie die freie centrifugale Energie des einen von zwei Partialmolecülen durch die des andern anfgehoben wird und man begreift, dass von zwei Partialmolecülen immer das eine das andere nothwendig fordert.

In dieser Hypothese gewänne man den Satz:

dass mindestens immer je zwei Partialmolecüle sich zu einander gesellen müssen, um gegenseitig ihr Bestreben, von der Drehungsaxe ihres Systemes fortzufliehen, aufzuheben. XVI

Denkt man endlich die Gleichung ($189d_0$) über die Zeitstrecke τ integrirt, so ergeben sich für den als den einzig normalen unter allen nachgewiesenen Zustand einer constanten (mittleren) Umdrehungsgeschwindigkeit nm nur eine einzige Molecül-Hauptaxe Folgerungen, die eine rückwirkende Kraft auf unsere früheren Vorstellungen und Schlüsse üben. Denn es folgt in dieser Hypothese:

$$\Delta A_0 . \frac{h^2}{2} + h . \Delta U_0' = - h\mathbf{C}_0 . \tau \qquad \text{wo} \qquad \Delta U_0' = \int_0^\tau \Sigma mr_0^2 \omega_0'$$

Indem aber hier durch ω_0' die Torsionsgeschwindigkeit eines Theilmolecül-Centrums in Bezug auf die zur Drehungsaxe des ganzen Molecüls senkrechten

beiden anderen Hauptaxen repräsentirt wird, folgt aus dem Begriffe der intramolecularen Torsionsbewegung, die als eine periodische Schwankung des Umlaufs der einzelnen Partialmolecül-Centra um die ihrem ganzen Systeme eigene Rotation gedacht wird: dass, wenn die Abstände r_0 nach obigem Satze (XVI) periodisch variiren, der Mittelwerth der Torsionsgrösse $U'_0 = 0$ zu setzen ist für eine Zeitstrecke τ, die einem Vielfachen der Periode der Torsionsschwingungen gleichkommt. Demnach wird für diese Zeitstrecke auch $\varDelta U'_0 = 0$. Aber für eine constante mittlere Geschwindigkeit der Gesammtumdrehung ergiebt sich dennoch unabweislich die Forderung, dass auch $C_0 = 0$ sei. Nun sind die 3 Constanten C, C', C'' nur in dem Falle analytisch von Bedeutung, wenn die Winkelgeschwindigkeiten h, k, l als Variable in dem Problem verbleiben; denn sie sind in der That diejenigen Constanten, die mit Rücksicht auf die 3 neuen veränderlichen Winkel (vgl. S. 79) ausser den Coordinaten in den Spannkraftsintegralen ihrer Allgemeinheit wegen durchaus bestehen müssen. Sie sind also weder überflüssig, noch widerstreiten sie (vgl. S. 145) dem Gesetz der Erhaltung der Energie; sie geben endlich den Formeln einen solchen Grad von Allgemeinheit, dass diese noch auf die Bedingungen des Ausscheidens der Partialmolecüle aus dem gesammten Molecular-Verbande ihre Tragweite erstrecken.

Wollte man überhaupt $C = C' = C'' = 0$ annehmen, so würden die Spannkraftsintegrale singulärer Natur werden, indem ihnen eben die Integrationsconstanten fehlen würden. Nun ist zwar der Fall durchaus nicht unmöglich, dass die — immer unter Voraussetzung der Spannungsgleichungen — nach Art von (122) aufgestellten Definitionsformeln für das Gesammtmolecül und seine näheren Bestandtheile die bezüglichen Integrationsconstanten $= 0$ ergeben. Dann würde aber z. B. aus (163) folgen: dass die lebendige Kraft der selbständigen Rotationsbewegung eines jeden Partialmolecüls für jede seiner Hauptaxen constant sein müsste, eine Consequenz, deren ausserordentliche Beschränktheit sie weniger annehmbar erscheinen lässt. Ueberlegt man jedoch, dass das Verharren eines Partialmolecüls in dem gesammten Molecular-Verbande um so gesicherter erscheint, je mehr seine Rotationsbewegung mit derjenigen des Gesammtmolecüls bezüglich der Axenrichtung und Geschwindigkeit übereinstimmt, so darf man gemäss (186 β) alle bisher entwickelten Sätze unbedenklich für einen constanten Mittelwerth der Umdrehungsgeschwindigkeit des Gesammtmolecüls als giltig anerkennen.

Betrachten wir die Gleichungen (154 h, c, d) oder auch (156 b_0, c_0, d_0), welche für die Massencentra der Atome oder auch der Theilmolecüle denselben dynamischen Inhalt haben, jetzt in der allgemeineren Voraussetzung, dass alle 3 Geschwindigkeiten h, k, l veränderlich sein mögen. Dann enthalten jene Gleichungen zusammen den allgemein gefassten Satz:

XVII *Jedem Zustande der inneren Anordnung eines Molecüls entspricht für den nächsten Zeitmoment ein bestimmtes Verhältniss der Werthe der verschiedenartigen Variationen seiner inneren mechanischen Energie.*

Insbesondere giebt die Gleichung (154 b) oder ($156 b_0$) den Satz (XIV) frei von der Beschränkung auf constante Rotationsgeschwindigkeit.

Man denke sich die Gleichung ($156 c_0$) auf zwei verschiedenartige Molecüle angewendet, die theils identische, theils heterogene Partialmolecüle in sich fassen. Sind jene unter gleichen äusseren Umständen entstanden und bewahren gleiche Rotationszustände, sind ferner die Massencentra der Theilmolecüle in entsprechend gleicher Weise räumlich angeordnet: so darf die Grösse $d\mathfrak{S}_m^0$ für beide Molecüle als jederzeit gleichwerthig gelten. Wenn nun für beide die Kräftepaare von gleicher Stärke sind, aber nicht mehr um gewisse Mittelwerthe schwanken, sondern in gleichem Sinne und Maasse fort und fort beschleunigend mechanische Arbeit leisten, so muss es bei beiden nothwendig dahin kommen, dass die (auf ihre Drehungsaxen bezogenen) Trägheitsmomente beider Molecüle zu gleicher Zeit ihre Grenzwerthe erreichen, indem die Massencentra der Theilmolecüle so grosse Entfernungen von der Rotationsaxe annehmen, dass ihr Zusammenhang sich lösen muss; hierbei kann es aber auch geschehen, dass zwei oder mehre Theilmolecüle verbunden bleiben, obgleich sie aus dem Gesammtmolecüle austreten. Zugesteht man jener Formel die Giltigkeit auch für den Grenzzustand, so bietet sie ein Grundgesetz, welchem die Zersetzung chemischer Verbindungen nachweislich unterliegt. Denn es liesse sich der Satz aufstellen:

Drehungsmomente von gleicher Stärke werden in gleichen Zeiten gleiche Anzahlen solcher Molecüle zerlegen, deren Spannkraftsmaxima gleichwerthig sind. XIIX

Es ist nun leicht, auch die Ausgedehntheit sogar der wirklichen Atome in Formeln zu berücksichtigen. In diesem Falle nämlich würde die Relation (157) linkerseits noch die Terme erhalten:

$$\sum \{L\mathfrak{h}_0 + M\mathfrak{k}_0 + N\mathfrak{l}_0\} dt - \sum \{\mathfrak{h}_0 . kl (C - B) \ . \ . \ \} dt - \sum \{\mathfrak{h}_0 A dh \ . \ . \}$$

wenn $\mathfrak{h}_0$, $\mathfrak{k}_0$, $\mathfrak{l}_0$ die nach den Hauptaxen der einzelnen wirklichen Atome zerlegten Componenten der Umdrehungsgeschwindigkeit $\mathfrak{d}$, des aus grade diesen Atomen zusammengesetzten Partialmolecüls repräsentiren. Bei der Verallgemeinerung der entsprechenden Relationen (162) und (166) kommt es dahin, dass die hinzutretenden Terme sich gegenseitig zerstören. Allein vermöge der Gleichungen (102) wird das vorstehende Aggregat = 0. Demnach bewahren die Bedingungsgleichungen (168) in derselben Form ihre Giltigkeit auch für den Fall, dass die wirklichen Atome als starre, ausgedehnte Monadensysteme vorgestellt und behandelt werden; man kann also sagen:

Die besondere Art der unveränderlichen Anordnung von Monaden zu kleinsten Massensystemen, welche die wirklichen Atome repräsentiren können, und deren Rotationszustand ist durchaus ohne Einfluss auf die Gesetze, nach denen sich beschränkt-veränderliche Systeme solcher Atome, den Character von Partialmolecülen behauptend, zu den grösseren Molecülen der XIX

Körper anordnen und verbinden. Dagegen sind die Gesetze der periodischen Translationen der Massencentra der wirklichen Atome innerhalb eines Partialmolecüls von entscheidender Bedeutung für den chemischen Character eines solchen Theilmolecüls.

Da nun die Grundform unserer Gleichungen in allen Entwicklungen sich erhalten hat, so gelten die hier deducirten Gesetze auch für den äusserst wahrscheinlichen Fall, dass viele Arten der sog. Elementatome als Partialmolecüle aufgefasst werden müssten.

Indem wir also untersuchten, wie gewisse mechanische Principien aus einer ursprünglichen, in geometrischem und dynamischem Sinne indifferenten Anlage eines Stoffgebildes eine solche weitere Entwickelung erzwingen, die nach einer Richtung in überwiegendem Maasse fortschreitet, wogegen die Ausbildung nach anderen Richtungen gehemmt wird, kamen wir zu der Erkenntniss des universellen Gesetzes:

XX *Wenn die innerliche Ausbildung eines Atomensystemes durch die Einrichtung besonderer Partialmolecüle von gewisser Selbständigkeit sich mehr und mehr vervollkommnet, so kann dies kraft des Gesetzes der Erhaltung der Energie und kraft der durch die Spannkraftsintegrale ausgedrückten inneren und äusseren Verbindung dieser Theilmolecüle einzig in der Weise geschehen, dass der Werth der Rotationsgeschwindigkeit des Gesammtmolecüls, ihr Sinn und die Richtung ihrer Axe sich auf die Theilmolecüle überträgt, so zwar, dass die Atome eines Partialmolecüls in demselben Sinne ihren Schwerpunct umkreisen, in welchem die Theilmolecül-Centra ihren gemeinschaftlichen Massenmittelpunct umlaufen und dass ferner die Ebenen der Rotationsbewegungen der Partialmolecüle sich mehr und mehr dem Zustande des Parallelismus nähern.*

Die in diesem Capitel aus dem Princip der Spannkräfte, — welches dem universellen Gesetze der Erhaltung der Energie eingeordnet wurde, — hergeleiteten Theoreme und Postulate kennzeichnen im Umriss die mechanische Entwicklung der stofflichen Gebilde und drängen uns nun zur Untersuchung der Kräfte, vermöge deren die materiellen Gestalten zu einander in Abhängigkeit treten.

Siebentes Capitel.

Theorie der nach den aufsteigenden Potenzen der Dimensionen der Molecüle graduirten dynamischen Functionen.

§ 31. Die Bestimmungsstücke der absoluten und relativen Position zweier Molecüle. Die Reduction des Abstandes zweier Atommassenmittelpuncte in zwei getrennten Molecülen auf die Entfernung der Molecülmassenmittelpuncte und die linearen Dimensionen der Molecüle.
Die Differentialquotienten der Bestimmungsstücke der relativen Position zweier Molecüle, genommen nach den Coordinaten der Molecülmassenmittelpuncte und nach den Umdrehungswinkeln der Molecüle.

§ 32. Die Kräfte, die Kräftepaare und die Kräftefunction zweier Molecüle in der Hypothese einer Fernwirkungsfähigkeit der chemischen Atome.

§ 33. Reihenentwicklung für den Quotienten: die Wechselwirkungsfunction zweier Atome (in zwei Molecülen), dividirt durch den Abstand ihrer Massenmittelpuncte.
Reihenentwicklung für das Integral der Wechselwirkungsfunction zweier Atome (in zwei Molecülen), genommen nach dem Abstand ihrer Massenmitelpunete.

§ 34. Die allgemeinen Ausdrücke *der nach den linearen Dimensionen der chemischen Molecüle graduirten* Kräfte, Kräftepaare und Kräftefunctionen derselben.

§ 35. Berechnung der statischen Werthe der in den allgemeinen Ausdrücke der graduirten dynamischen Functionen auftretenden, über beide Molecüle erstreckten Summen.
Die Normalwerthe der graduirten Kräftefunctionen, Kräfte und Kräftepaare zweier Molecüle, bezogen auf ihre Massenmittelpuncte und ihre Hauptträgheitsaxen.

§ 36. Die Normalwerthe der graduirten resultirenden Kräfte und Kräftepaare, welche zwei Molecüle aus der Ferne auf einander ausüben.

§ 37. Die allgemeinen Integrale der Dynamik, erweitert für die Wechselwirkung zweier oder mehrer Molecüle.
Die Erhaltung der Bewegung des Schwerpunctes; die Flächensätze; die Erhaltung der lebendigen Kräfte. Das Princip der Spannkräfte und seine Consequenzen.

Nachdem wir in den Stand gesetzt sind, genau die Umstände angeben zu können, die den festen Zusammenhang der Atome eines Molecüls bedingen, finden wir es zur Erlangung grösserer Klarheit nöthig, die Kräfte und die Drehungsmomente zu bestimmen, welche je zwei Molecüle auf einander ausüben, und ferner auch die Beziehung zu untersuchen, welche zwischen diesen und der ihnen übergeordneten »Kräftefunction beider Molecüle auf einander« besteht.

§ 31. Ueber die Bestimmungsstücke der absoluten Position der Atome beider Molecüle bemerken wir, dass wir den Ort (x, y, z) des Massenmittelpunctes *irgend eines Atomes* m des *ersten Molecüles* durch den Ort (x_1, y_1, z_1)

des Massenmittelpunctes dieses Molecüles, durch die Richtungscosinus α_1, β_1, $\gamma_1; \ldots; \ldots$ der Hauptaxen desselben, und durch die den letzten Axen parallelen, aber von diesem *Molecül*-Massenmittelpunct aus gemessenen Coordinaten u_1, v_1, w_1 jenes *Atom*-Massenmittelpunctes bestimmen. Dann bestehen für jedes Atom des ersten Molecüles Formeln von der Art, wie

$$(1a)\quad \mathbf{x}_1 = x_1 + \alpha_1 u_1 + \beta_1 v_1 + \gamma_1 w_1 \quad \mathbf{y}_1 = y_1 + \alpha_1' u_1 + \beta_1' v_1 + \gamma_1' w_1 \quad \mathbf{z}_1 = z_1 + \alpha_1'' u_1 + \beta_1'' v_1 + \gamma_1'' w_1$$

Für ein Atom m_2 des *zweiten* Molecüls haben wir die Formeln

$$(1b)\quad \mathbf{x}_2 = x_2 + \alpha_2 u_2 + \beta_2 v_2 + \gamma_2 w_2 \quad \mathbf{y}_2 = y_2 + \alpha_2' u_2 + \beta_2' v_2 + \gamma_2' w_2 \quad \mathbf{z}_2 = z_2 + \alpha_2'' u_2 + \beta_2'' v_2 + \gamma_2'' w_2$$

zwischen den entsprechenden Bestimmungsstücken. Verstehen wir nun unter R *die Entfernung zwischen dem Massenmittelpunct eines Atomes* m_1 *des ersten und demjenigen eines Atomes* m_2 *des zweiten Molecüls*, so lässt sich

$$(2)\quad R^2 = (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)^2 + (\mathbf{y}_1 - \mathbf{y}_2)^2 + (\mathbf{z}_1 - \mathbf{z}_2)^2$$

vermöge der Definitionen (1a, 1b) umformen in:

$$(3)\quad R^2 = r^2 + 2r.\delta + \zeta^2$$

Hierbei ist r *der Abstand der Massenmittelpuncte beider Molecüle*, indem:

$$(4)\quad r^2 = (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2$$

Bilden wir ferner mittelst der Cosinus l, m, n der *Neigungswinkel von* r *gegen die festen Axen*, d. h. mit

$$(5)\quad l = \frac{x_1 - x_2}{r} \qquad m = \frac{y_1 - y_2}{r} \qquad n = \frac{z_1 - z_2}{r}$$

die *Cosinus* λ_1, μ_1 ν_1 resp. λ_2, μ_2, ν_2 *der Winkel, welcher dieselbe Linie* r *mit den Hauptaxen des ersten* resp. *denen des zweiten Molecüles* macht, nämlich:

$$(6a)\quad \lambda_1 = \alpha_1 l + \beta_1 m + \gamma_1 n \qquad \mu_1 = \alpha_1' l + \beta_1' m + \gamma_1' n \qquad \nu_1 = \alpha_1'' l + \beta_1'' m + \gamma_1'' n$$

$$(6b)\quad \lambda_2 = \alpha_2 l + \beta_2 m + \gamma_2 n \qquad \mu_2 = \alpha_2' l + \beta_2' m + \gamma_2' n \qquad \nu_2 = \alpha_2'' l + \beta_2'' m + \gamma_2'' n$$

und definiren wir noch durch

$$(7)\quad \text{a)}\ \ \delta_1 = \lambda_1 u_1 + \mu_1 v_1 + \nu_1 w_1 \qquad \text{b)}\ \ \delta_2 = \lambda_2 u_2 + \mu_2 v_2 + \nu_2 w_2$$

die *Projectionen* δ_1 resp. δ_2, *welche von den intramolecularen Abständen beider Atom-Massenmittelpuncte auf die Grade* r *genommen werden, so ist*:

$$(8)\quad \delta = \delta_1 - \delta_2$$

Es ist aber *der intramoleculare Abstand* ρ_1 resp. ρ_2 *irgend eines Atom-Massenmittelpunctes von demjenigen des Molecüls, dem es angehört, bestimmt durch*:

$$(9)\quad \rho_1^2 = u_1^2 + v_1^2 + w_1^2 \qquad \rho_2^2 = u_2^2 + v_2^2 + w_2^2$$

Führen wir endlich in dem leicht verständlichen Tableau

$$(10)\quad \begin{array}{lll} \alpha_{12} = \alpha_1\alpha_2 \ . \ . & \beta_{12} = \alpha_1\beta_2 \ . \ . & \gamma_{12} = \alpha_1\gamma_2 \ . \ . \\ \alpha_{12}' = \beta_1\alpha_2 \ . \ . & \beta_{12}' = \beta_1\beta_2 \ . \ . & \gamma_{12}' = \beta_1\gamma_2 \ . \ . \\ \alpha_{12}'' = \gamma_1\alpha_2 \ . \ . & \beta_{12}'' = \gamma_1\beta_2 \ . \ . & \gamma_{12}'' = \gamma_1\gamma_2 \ . \ . \end{array}$$

die *Cosinus der neun Winkel* ein, *welche die Hauptaxen beider Molecüle mit einander machen*, dazu noch die *Projectionen*

$$\text{a)}\quad \begin{aligned} \pi_1 &= \alpha_{12}u_1 + \alpha'_{12}v_1 + \alpha''_{12}w_1 \\ \pi'_1 &= \beta_{12}u_1 + \beta'_{12}v_1 + \beta''_{12}w_1 \\ \pi''_1 &= \gamma_{12}u_1 + \gamma'_{12}v_1 + \gamma''_{12}w_1 \end{aligned} \qquad \text{b)}\quad \begin{aligned} \pi_2 &= \alpha_{12}u_2 + \beta_{12}v_2 + \gamma_{12}w_2 \\ \pi'_2 &= \alpha'_{12}u_2 + \beta'_{12}v_2 + \gamma'_{12}w_2 \\ \pi''_2 &= \alpha''_{12}u_2 + \beta''_{12}v_2 + \gamma''_{12}w_2 \end{aligned} \qquad (11)$$

welche von den intramolecularen Abständen ρ_1, ρ_2 auf die Hauptaxen jedesmal des anderen Moleculs gemacht werden können, so haben wir für die *Flächengrösse* ζ^2 die Ausdrücke

$$\zeta^2 = \rho_1^2 + \rho_2^2 - 2\,(u_1\pi_2 + v_1\pi'_2 + w_1\pi''_2) = \rho_1^2 + \rho_2^2 - 2\,(u_2\pi_1 + v_2\pi'_1 + w_2\pi''_1) \quad (12)$$

Es ist die durch die Definitionen (4, 8, 12) erklärte Formel (3), welche wir allen späteren Reihenentwicklungen in der *Voraussetzung* zu Grunde legen, *dass die Verhältnisse $\delta : r$ und $\zeta^2 : r^2$ gegen 1 sehr klein seien.*

Für die Projectionen, welche von den Abständen ρ_1 und ρ_2 auf die Richtungen der festen Axen gemacht werden können, gebrauchen wir die Bezeichnungen

$$\text{a)}\quad \begin{aligned} \varepsilon_1 &= \alpha_1 u_1 + \beta_1 v_1 + \gamma_1 w_1 \\ \varepsilon'_1 &= \alpha'_1 u_1 + \beta'_1 v_1 + \gamma'_1 w_1 \\ \varepsilon''_1 &= \alpha''_1 u_1 + \beta''_1 v_1 + \gamma''_1 w_1 \end{aligned} \qquad \text{b)}\quad \begin{aligned} \varepsilon_2 &= \alpha_2 u_2 + \beta_2 v_2 + \gamma_2 w_2 \\ \varepsilon'_2 &= \alpha'_2 u_2 + \beta'_2 v_2 + \gamma'_2 w_2 \\ \varepsilon''_2 &= \alpha''_2 u_2 + \beta''_2 v_2 + \gamma''_2 w_2 \end{aligned} \qquad (13)$$

Dann sind die Projectionen des Abstandes R (2) auf dieselben festen Axen:

$$x_1 - x_2 = l.r + \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \qquad y_1 - y_2 = m.r + \varepsilon'_1 - \varepsilon'_2 \qquad z_1 - z_2 = n.r + \varepsilon''_1 - \varepsilon''_2 \quad (14)$$

Wir erinnern nur, ohne sie zu erwähnen, an alle aus den Elementen der analytischen Geometrie des Raumes bekannten Relationen, welche die Grössen (5, 6a, 6b, 10) verbinden.

Zur bequemeren Erledigung der späteren Rechnungen betrachten wir schon jetzt die Differentialquotienten dieser Bestimmungsstücke der *relativen Position* zweier Molecüle. Die einfache und unermesslich fruchtbare Bemerkung von *Lagrange*, dass die Cosinus (5) der Neigungswinkel der nach Richtung und Länge veränderlichen Verbindungslinie r (4) sich als die absoluten Werthe der *ersten* partiellen Derivirten jenes Abstandes nach den Coordinaten des einen oder anderen Endpunctes darstellen lassen, dass also die Beziehungen

$$\frac{dr}{dx_1} = -\frac{dr}{dx_2} = \frac{x_1 - x_2}{r} = l \quad \text{u. s. w.}$$

gelten, lässt sich durch eine einfache Umformung der *zweiten* partiellen Derivirten derselben Grösse erweitern. Man findet ebenso leicht die beiden Formeln

$$\text{a)}\quad \frac{d^2r}{dx_1^2} = \frac{dl}{dx_1} = \frac{1 - l^2}{r} \qquad \text{b)}\quad \frac{d^2r}{dy_1 dz_1} = \frac{dn}{dy_1} = \frac{dm}{dz_1} = -\frac{mn}{r} \qquad (15)$$

als man sie zu zwei vollständigen Systemen durch cyclische Permutation

ergänzt. Damit gelangt man vermöge der Definitionen (6a) zu dem System von *neun* Formeln:

$$(16)\quad \begin{array}{lll} \frac{d\lambda_1}{dx_1} = -\frac{d\lambda_1}{dx_2} = \frac{a_1 - l\lambda_1}{r} & \frac{d\mu_1}{dx_1} = -\frac{d\mu_1}{dx_2} = \frac{\beta_1 - l\mu_1}{r} & \ldots \quad \ldots \\ \frac{d\lambda_1}{dy_1} = -\frac{d\lambda_1}{dy_2} = \frac{a_1' - m\lambda_1}{r} & \ldots \quad \ldots \quad \ldots & \ldots \quad \ldots \\ \ldots \quad \ldots \quad \ldots & \ldots \quad \ldots \quad \ldots & \ldots \quad \ldots \end{array}$$

welches der Gedanke durch cyclische Permutation in *horizontaler* und in *verticaler* Richtung vervollständigen muss; ausserdem besitzt dieses System ein leicht zu denkendes Analogon für die Cosinus (6b). Mittelst dieser Resultate werden jetzt die Differentialquotienten der Linien (7a, b) und (8) in Bezug auf die x-Coordinaten:

$$(17)\quad \begin{array}{ll} \text{a)}\ \frac{d\partial_1}{dx_1} = -\frac{d\partial_1}{dx_2} = \frac{\varepsilon_1 - l.\partial_1}{r} & \text{b)}\ \frac{d\partial_2}{dx_1} = -\frac{d\partial_2}{dx_2} = \frac{\varepsilon_2 - l.\partial_2}{r} \\ \multicolumn{2}{c}{\text{c)}\ \frac{d\partial}{dx_1} = -\frac{d\partial}{dx_2} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - l.\partial}{r}} \end{array}$$

während die Flächengrösse (12) sich bei einer Verschiebung des einen oder anderen Molecül-Massenmittelpunctes, bei sonst gleichen Umständen, gar nicht ändert.

Es bedeuten, wie bekannt, (mit Unterdrückung der Indices)

$$(18)\quad \partial u = \gamma\partial\beta \ldots = -\beta\partial\gamma \ldots \qquad \partial v = a\partial\gamma \ldots = -\gamma\partial a \ldots \qquad \partial w = \beta\partial a \ldots = -a\partial\beta \ldots$$

die Winkelincremente, welche den die drei Hauptaxen des einen wie des anderen Molecüles trennenden rechten Winkeln in dem Falle zukommen würden, wenn entweder die eine oder die andere von je zweien dieser Axen für sich mit einem Male an der Drehung des Systemes um die dritte Theil zu nehmen aufhören sollte. Die Dualität der Ausdrücke für diese Winkelvariationen ist aber dadurch nicht nur geometrisch gerechtfertigt, sondern auch analytisch nothwendig, um vermöge bekannter Formeln (§ 11; 10) die 9 Relationen

$$(19)\quad \begin{array}{ccc} \partial a = \beta\partial w - \gamma\partial v & \partial\beta = \gamma\partial u - a\partial w & \partial\gamma = a\partial v - \beta\partial u \\ \text{u. s. w.} & \text{u. s. w.} & \text{u. s. w.} \end{array}$$

zu begründen, aus denen sich die partiellen Differentialquotienten

$$\frac{da}{du} = 0\,,\ \frac{da}{dv} = -\gamma\,,\ \frac{da}{dw} = \beta\,;\ \frac{d\beta}{du} = \gamma\,,\ \frac{d\beta}{dv} = 0\,,\ \frac{d\beta}{dw} = -a\,;\ \frac{d\gamma}{du} = -\beta\ \ \frac{d\gamma}{dv} = a\ \ \frac{d\gamma}{dw} = 0.$$

entnehmen lassen. Demnach sind die Veränderungen, welche die Cosinus (6a) durch derartige partielle Drehungen erleiden, bestimmt durch die Differentialquotienten:

$$\frac{d\lambda}{du} = 0 \qquad \frac{d\mu}{du} = \nu \qquad \frac{d\nu}{du} = -\mu$$
$$\frac{d\lambda}{dv} = -\nu \qquad \frac{d\mu}{dv} = 0 \qquad \frac{d\nu}{dv} = \lambda \tag{20}$$
$$\frac{d\lambda}{dw} = \mu \qquad \frac{d\mu}{dw} = -\lambda \qquad \frac{d\nu}{dw} = 0$$

Diese Formeln aber führen rasch zu den Systemen:

$$\frac{d\vartheta}{du} = \nu v - \mu w \qquad \frac{d\vartheta}{dv} = \lambda w - \nu u \qquad \frac{d\vartheta}{dw} = \mu u - \lambda v$$
$$0 = \frac{d\vartheta_1}{du_2} = \frac{d\vartheta_1}{dv_2} = \frac{d\vartheta_1}{dw_2} \qquad 0 = \frac{d\vartheta_2}{du_1} = \frac{d\vartheta_2}{dv_1} = \frac{d\vartheta_2}{dw_1} \tag{21}$$

Übrigens sind in denjenigen der Formeln (19 bis 21), wo die Indices (1, 2) fehlen, dieselben auf der rechten wie auf der linken Seite in gleicher Weise angehängt zu denken.

Bildet man andrerseits die Verhältnisse der unendlich kleinen Incremente der Cosinus (10) zu den unendlich kleinen Umdrehungswinkel-Incrementen, so findet man:

$$0 = \frac{d\alpha_{12}}{du_1} = \frac{d\beta_{12}}{du_1} = \frac{d\gamma_{12}}{du_1} \qquad 0 = \frac{d\alpha_{12}}{du_2} = \frac{d\alpha'_{12}}{du_2} = \frac{d\alpha''_{12}}{du_2} \quad \text{u. 4 ähnl. Formeln} \tag{22a}$$

$$\alpha_{12} = \frac{d\alpha''_{12}}{dv_1} = -\frac{d\alpha'_{12}}{dw_1} = \frac{d\gamma_{12}}{dv_2} = -\frac{d\beta_{12}}{dw_2} \qquad \beta_{12} = \frac{d\beta'_{12}}{dv_1} = -\frac{d\beta'_{12}}{dw_1} = \frac{d\alpha_{12}}{dw_2} = -\frac{d\gamma_{12}}{du_2}$$
$$\alpha'_{12} = \frac{d\alpha_{12}}{dw_1} = -\frac{d\alpha''_{12}}{du_1} = \frac{d\gamma'_{12}}{dv_2} = -\frac{d\beta'_{12}}{dw_2} \qquad \text{n. 6 ähnl. Formeln.} \tag{22b}$$

Damit ergeben sich für die Differentialquotienten der Linien (11a) die Werthe:

$$\frac{d\pi_1}{du_2} = 0 \qquad \frac{d\pi_1}{du_2} = \pi''_1 \qquad \frac{d\pi''_1}{du_2} = -\pi'_1$$
$$\frac{d\pi_1}{dv_2} = -\pi''_1 \qquad \frac{d\pi'_1}{dv_2} = 0 \qquad \frac{d\pi'_1}{dv_2} = \pi_1 \tag{23}$$
$$\frac{d\pi_1}{dw_2} = \pi'_1 \qquad \frac{d\pi'_1}{dw_2} = -\pi_1 \qquad \frac{d\pi''_1}{dw_2} = 0$$

und aus ihnen durch Vertauschung der Indices die Derivirten der Linien (11b).

Daraus folgen die Differentialquotienten der Flächengrösse (12):

$$\frac{d\zeta^2}{du_1} = 2(w_1\pi'_2 - v_1\pi''_2) \qquad \frac{d\zeta^2}{dv_1} = 2(u_1\pi''_2 - w_1\pi_2) \qquad \frac{d\zeta^2}{dw_1} = 2(v_1\pi_2 - u_1\pi'_2) \tag{24}$$

und aus diesen durch dieselbe Vertauschung die fehlenden Derivirten. Mit Hilfe dieser Resultate gewinnen wir endlich aus (3) die Formeln

$$\text{a)} \quad \frac{dR}{dx_1} = -\frac{dR}{dx_2} = \frac{r \cdot l + \varepsilon_1 - \varepsilon_2}{R}$$
$$\text{b}_1) \quad \frac{dR}{du_1} = \frac{r(\nu_1 v_1 - \mu_1 w_1) + w_1\pi'_2 - v_1\pi''_2}{R} \tag{25}$$
$$\text{b}_2) \quad \frac{dR}{du_2} = \frac{r(\mu_2 w_2 - \nu_2 v_2) + w_2\pi'_1 - v_2\pi''_1}{R}$$

§ 32. Analog der Reduction der Bewegungen aller Atome eines Moleculs auf die Translation seines Massenmittelpunctes und auf die (theils in Gesammtheit, theils in Besonderheit erfolgende) Drehung der Atome um gewisse Hauptaxen, vollziehen wir jetzt eine *Concentration der Ausgangspuncte und Angriffspuncte der von allen Atomen des einen Moleculs auf alle des anderen aus der Ferne geäusserten Kräfte.* Indem wir hinsichtlich des Werthes und des Ursprungs der zwischen zwei Molecülen wirkenden mechanischen Kräfte voraussetzen, dass die von einem Atom m_1 auf ein anderes m_2 ausgeübte Kraft P_{12} einer Function $\Phi(R_{12})$ des Abstandes R_{12} der Massenmittelpuncte beider Atome proportional sei und immer die Richtung dieses Abstandes besitze, definiren wir die nach den festen Axen genommenen Componenten X_{12}, Y_{12}, Z_{12} derselben durch:

$$X_{12} = m_1 m_2 \frac{\Phi(R_{12})}{R_{12}} (x_1 - x_2) \quad \text{u. ähnlich } Y_{12}, Z_{12}. \tag{26a}$$

Den Werth jeder Componente kann man sich durch eine Constante verallgemeinert denken, die, allein von den gewählten Einheiten abhängig, durch ihr Vorzeichen die Fälle der Anziehung und Abstossung unterscheidet. Es ist aber von höchstem Interesse, statt der Function Φ, welche als *Wechselwirkungsfunction* der beiden Atome durch ihre *Form* das *Gesetz der Wechselwirkung* derselben ausdrückt, durch eine neue Function

$$\Psi(R) = \frac{\Phi(R)}{R} \tag{27}$$

zu ersetzen. Mittelst derselben nehmen die Componenten (26a) die Form an:

$$X_{12} = m_1 m_2 \Psi(R).(x_1 - x_2) \quad Y_{12} = m_1 m_2 \Psi(R).(y_1 - y_2) \quad Z_{12} = m_1 m_2 \Psi(R).(z_1 - z_2) \tag{26b}$$

Nehmen wir an, dass diese Kräfte das Atom m_1 des ersten Moleculs angreifen, so haben die Gegenwirkungen X_{21}, Y_{21}, Z_{21} auf das Atom m_2 des zweiten Molecüls die Werthe

$$X_{21} = -X_{12} \qquad Y_{21} = -Y_{12} \qquad Z_{21} = -Z_{12} \tag{26c}$$

Summirt man alle derartigen Parallelkräfte über beide Molecüle, so erhält man die Gesammtheit aller von je einem Paar von Atomen herrührenden Kräfte, zerlegt nach den festen Axen und zugleich verlegt in die Massenmittelpuncte beider Molecüle; es sind also die Summen

$$X = \Sigma\Sigma X_{12} \qquad Y = \Sigma\Sigma Y_{12} \qquad Z = \Sigma\Sigma Z_{12} \tag{28}$$

die Componenten der auf das erste Molecül von dem zweiten geäusserten Wirkung; die algebraischen Gegentheile davon bedeuten dann die Componenten der auf das zweite Molecül von dem ersten ausgeübten Gegenwirkung. Allein, indem wir alle Angriffspuncte in dem einen oder dem anderen Molecül nach dessen Massenmittelpunct verlegen, entstehen Kräftepaare; und zwar sind es die Kräfte

$$\Xi_{12} = \alpha_1 X_{12} + \beta_1 Y_{12} + \gamma_1 Z_{12} \quad H_{12} = \alpha_1' X_{12} + \beta_1' Y_{12} + \gamma_1' Z_{12} \quad Z_{12} = \alpha_1'' X_{12} + \beta_1'' Y_{12} + \gamma_1'' Z_{12} \tag{29}$$

d. h. die in den Richtungen der Hauptaxen des ersten Molecüls gemessenen Componenten der auf ein Atom m_1 desselben von einem Atom m_2 des zweiten ausgeübten Kraft, welche, wenn sie ohne Aenderung ihrer Richtung nach dem Massenmittelpuncte des ersten Molecüls verschoben werden, in Bezug auf diese Axen die Drehungsmomente erzeugen:

$$\Lambda_{12} = v_1 Z_{12} - w_1 H_{12} \qquad M_{12} = w_1 \Xi_{12} - u_1 Z_{12} \qquad N_{12} = u_1 H_{12} - v_1 \Xi_{12} \tag{30}$$

Führen wir hierin statt der näheren Kraftcomponenten (29) von veränderlicher Richtung die entfernteren Kraftcomponenten (26 a) von fester Richtung ein und benutzen die wirklichen Werthe (26b) und die Formeln (14), so wird z. B. das erste der vorstehenden Kräftepaare umgeformt in:

$$\Lambda_{12} = m_1 m_2 \Psi(R) . \{r(\nu_1 v_1 - \mu_1 w_1) + w_1 \pi_2' - v_1 \pi_2''\} \tag{31}$$

Da nun alle diese von einem Atomen-Paar herrührenden Drehungsmomente resp. dieselben Axen besitzen, so erhält man durch Summation über alle Atome des einen, wie des anderen Molecüls die auf das erste von dem zweiten ausgeübten Kräftepaare

$$\Lambda_1 = \Sigma\Sigma\Lambda_{12} \qquad M_1 = \Sigma\Sigma M_{12} \qquad N_1 = \Sigma\Sigma N_{12} \tag{32}$$

welche das erstere um seine Hauptaxen beschleunigen. — Andrerseits geben die Componenten

$$\Xi_{21} = \alpha_2 X_{21} + \beta_2 Y_{21} + \gamma_2 Z_{21} \quad H_{21} = \alpha_2' X_{21} + \beta_2' Y_{21} + \gamma_2' Z_{21} \quad Z_{21} = \alpha_2'' X_{21} + \beta_2'' Y_{21} + \gamma_2'' Z_{21} \tag{33}$$

d. h. die in die Richtungen der Hauptaxen des zweiten Molecüls fallenden Componenten der auf ein Atom m_2 desselben von einem Atom m_1 des ersten ausgeübten Gegenwirkung bei ihrer Verschiebung nach dem Massenmittelpunct des zweiten Molecüls die Kräftepaare

$$\Lambda_{21} = v_2 Z_{21} - w_2 H_{21} \qquad M_{21} = w_2 \Xi_{21} - u_2 Z_{21} \qquad N_{21} = u_2 H_{21} - v_2 \Xi_{21} \tag{34}$$

Diese nehmen nach einfachen Reductionen Werthe an, conform mit:

$$\Lambda_{21} = m_1 m_2 \Psi(R) . \{r(\mu_2 w_2 - \nu_2 v_2) + w_2 \pi_1' - v_2 \pi_1''\} \tag{35}$$

Auch diese Kräftepaare, die den Gegensatz zu (31) bilden, dürfen wegen der Uebereinstimmung ihrer Axen durch Summation über alle Atome beider Molecüle vereinigt werden zu den von dem ersten auf das zweite Molecül ausgeübten totalen Drehungsmomenten

$$\Lambda_2 = \Sigma\Sigma\Lambda_{21} \qquad M_2 = \Sigma\Sigma M_{21} \qquad N_2 = \Sigma\Sigma N_{21} \tag{36}$$

welche das letztere um seine Hauptaxen beschleunigen.

Aber alle diese Kräfte (28) und Kräftepaare (32, 36) lassen sich auf eine einzige Function der Bestimmungsstücke der relativen Lage beider Molecüle zurückführen. Ist nämlich

$$P = m_1 m_2 \Phi(R) \tag{37}$$

der Werth der Anziehungskraft beider Atome m_1, m_2, so hat die »*Kräftefunction beider Atome*«, d. h.

(38) $$\Omega_{12} = m_1 m_2 \int \Phi(R)\, dR$$

die vorzügliche Eigenschaft, dass ihre Derivirten nach der Entfernung oder nach den Coordinaten der Massenmittelpuncte beider Atome die in die Richtung der Differentiation fallenden Componenten ihrer Anziehungskraft ausdrücken. *Da nun das Merkmal der Richtung in dem Inhalt des Begriffs der Kräftefunction fehlt und erst bei der Differentiation derselben eingeführt wird,* ein logisches Verhältniss, auf dem die formale Bedeutung des *höheren* und *einfacheren Begriffes der Kräftefunction* beruht, so muss die durch einfache Addition aller für jedes Paar von Atomen denkbaren Kräftefunctionen (38) entstandene Function

(39) $$\Omega = \Sigma\Sigma m_1 m_2 \int \Phi(R)\, dR$$

welche wir die »*Kräftefunction beider Molecüle auf einander*« nennen, die characteristische Eigenschaft besitzen, dass erstens ihre partiellen Derivirten nach den Coordinaten des Massenmittelpunctes des ersten resp. zweiten Molecüles die Kräfte (28) resp. deren Gegenwirkungen darstellen. Und in der That, man findet vermöge (25a, 27):

(40a) $$\frac{d\Omega}{dx_1} = -\frac{d\Omega}{dx_2} = \Sigma\Sigma m_1 m_2 \Phi(R) . \frac{dR}{dx_1} = X$$

Zweitens werden aber auch die Kräftepaare (32, 36) wegen der Formeln ($25b_1$, b_2; 27) die partiellen Derivirten derselben Function Ω(39), genommen nach den Drehungswinkeln um die Hauptaxen beider Molecüle. Man findet nämlich

($40b_1$; b_2) $$\frac{d\Omega}{du_1} = \Sigma\Sigma m_1 m_2 \Phi(R) . \frac{dR}{du_1} = A_1 \quad ; \quad \frac{d\Omega}{du_2} = \Sigma\Sigma m_1 m_2 \Phi(R) . \frac{dR}{du_2} = A_2$$

Allein diese analytische Eigenthümlichkeit der Kräftefunction zweier Molecüle dehnt sich auf alle Glieder ihrer Entwicklung nach den aufsteigenden Potenzen der Dimensionen des einen und des anderen Molecüles insofern aus, als die Kräftefunction eines bestimmten Grades der mittleren Dimension der Molecüle durch ihre Differentiation nach den Coordinaten der Massenmittelpuncte derselben die in die Richtungen dieser Linien fallenden Kräfte desselben Grades giebt, während zugleich ihre partielle Derivirte nach irgend einem Winkelincrement, welches das eine oder das andere Molecül bei seiner Umdrehung um eine Hauptaxe beschreibt, dasjenige derselben Potenz einer mittleren Dimension der Molecüle proportionale Kräftepaar darstellt, welches die Rotation um die gedachte Axe beschleunigt.

Zu diesem Resultat gelangt man durch Entwicklung des Quotienten (27), welcher durch seine Auflösung in eine unendliche Reihe die Entstehung

unendlich vieler Kräfte und Kräftepaare verursacht, die als *Näherungswerthe der wahren Wirkungen* aufzufassen sind. Und eine solche Entwicklung ist gefordert von dem Gedanken: *die Werthe der Fernwirkungen zwischen den Atomen zweier Molecüle allein von der Entfernung der Massenmittelpuncte der letzteren und von der Anordnung der Atome jedes Molecüles um dessen Massenmittelpunct und dessen Hauptaxen abhängig zu machen.*

§ 33. Indem wir jetzt die Function (27) mittelst des Ausdrucks (3) nach den aufsteigenden Potenzen der Dimensionen beider Molecüle entwickeln, unterscheiden wir die beiden Fälle, dass die algebraische Function Φ eine grade oder eine ungrade sei, und beweisen dann die Uebereinstimmung der beiden auf diese und jene Annahme begründeten Entwicklungen, die wir jedoch stets bei den Gliedern zweiten Grades abbrechen.

Entwickeln wir eine grade Wechselwirkungsfunction Φ von der Form

$$\Phi(R) = f(R^2) = f(r^2 + 2r.\partial + \zeta^2) \quad . \tag{41}$$

nach dem Taylor'schen Satze, so zwar, dass wir das von den Dimensionen beider Molecüle abhängige Binom $(2r.\partial + \zeta^2)$ aus dem Argumente R^2 aussondern und unter f', f'' die nach ihrem quadratischen Argument (r^2) genommene erste und zweite Derivirte von f verstehen, so erhalten wir die Reihe

$$f(R^2) = f(r^2) + 2rf'.\partial + f'.\zeta^2 + 2r^2f''.\partial^2 \dots\dots\dots \tag{42}$$

Andrerseits ergiebt sich nach dem binomschen Satze

$$\frac{1}{R} = \left(r^2 + 2r.\partial + \zeta^2\right)^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{r} - \frac{\partial}{r^2} + \frac{3\partial^2 - \zeta^2}{2r^3} \dots\dots \tag{43}$$

Das Product der beiden Reihen (42, 43) nimmt die Form an:

$$\Psi(R) = R_0 + R_1.\partial + R_2.\partial^2 + R_2'.\zeta^2 \dots\dots\dots \tag{44}$$

wobei die Coefficienten die Werthe haben

$$R_0 = \frac{f}{r} \qquad R_1 = 2f' - \frac{f}{r^2} \qquad R_2 = 2rf'' - 2\frac{f'}{r} + \frac{3f}{2r^3} \quad R_2' = \frac{f'}{r} - \frac{f}{2r^3} \tag{45}$$

Ist aber die Function Φ eine ungrade Function des linearen Argumentes R, ist also

$$\text{a)}\ \Phi(R) = R.\varphi(R^2) \qquad \text{b)}\ \Psi(R) = \varphi(R^2) \tag{46}$$

so lehrt die Entwicklung (42) ohne Weiteres den Näherungswerth

$$\Psi(R) = P_0 + P_1.\partial + P_2.\partial^2 + P_2'.\zeta^2 \dots\dots\dots \tag{47}$$

und die Coefficienten:

$$P_0 = \varphi \qquad P_1 = 2r.\varphi' \qquad P_2 = 2r^2.\varphi'' \qquad P_2' = \varphi' \tag{48}$$

Um nun die Identität der beiden Entwickelungen (44) u. (47) nachzuweisen, führen wir die ersten Glieder einer Reihe neuer, von der Function Ψ und

ihren nach dem linearen Argument r genommenen Derivirten abhängender Differentialausdrücke ein. Wir setzen nämlich in der Bezeichnungsweise von *Lagrange* und der von *Cauchy*

(49)
$$\text{a)}\quad \Psi(r) = \frac{\Phi(r)}{r}$$
$$\text{b)}\quad \Psi_1(r) = \frac{\Psi'(r)}{r} = \frac{1}{r}\, D\left\{\frac{1}{r}\,\Phi(r)\right\}$$
$$\text{c)}\quad \Psi_2(r) = \frac{\Psi_1'(r)}{r} = \frac{1}{r}\, D\left\{\frac{1}{r}\, D\left\{\frac{1}{r}\,\Phi(r)\right\}\right\}$$

Indem wir stets eine Differentiation des Quotienten (46b) mit einer Division des Resultates verbinden, finden wir durch successive Ableitung die Formeln

$$\Psi(r) = \varphi(r^2) \qquad \Psi_1(r) = 2\varphi'(r^2) \qquad \Psi_2(r) = 2^2\varphi''(r^2)\ \ldots\ldots$$

welche die succesiven Derivirten der Function φ, jedoch sämmtlich nach r^2 genommen, umgekehrt sehr einfach in den Formen darzustellen gestatten:

(50)
$$\varphi(r^2) = \Psi(r) \qquad \varphi'(r^2) = \frac{1}{2}\,\Psi_1(r) \qquad \varphi''(r^2) = \frac{1}{2^2}\,\Psi_2(r)\ \ldots\ldots$$

In ähnlicher Weise erschliessen wir aus (41), dass

(51)
$$\Psi(r) = \frac{1}{r} f(r^2) \quad r\Psi_1(r) = 2f'(r^2) - \frac{1}{r^2} f(r^2) \quad r^2\Psi_2(r) = 4rf''(r^2) - \frac{4}{r} f'(r^2) + \frac{3}{r^3} f(r^2)\ \ldots\ldots$$

indem wir die erste o. zweite dieser Gleichungen differentiiren, dann die zweite (b) o. dritte (c) der Functionen (49) einführen und das Resultat mit einer auf den linken Seiten der Formeln (51) sichtbaren Potenz von r multipliciren. Nun geben aber die Formeln (50) u. (51) für die Coefficienten (48) u. (45) die identischen Werthe:

(52)
$$P_0 = \Psi(r) = R_0 \quad P_1 = r\Psi_1(r) = R_1 \quad P_2 = \frac{1}{2} r^2 \Psi_2(r) = R_2 \quad P_2' = \frac{1}{2}\,\Psi_1(r) = R_2'$$

Damit ist also die *Identität* der beiden Entwicklungen (44) u. (47), so wie die *Form* ihrer nur von dem Abstand r der Massenmittelpuncte der Molecüle abhängigen Coefficienten festgestellt.

Der Grund übrigens, warum sich die Hilfsfunctionen (49) einzig und allein dazu eignen, das analytische Bildungsgesetz der Entwicklungscoefficienten (52) auszuprägen, liegt schon in der Form begründet, welche der in eine Reihe aufzulösende Quotient selbst hat.

Um die Richtigkeit der Ausdrücke (52) an einem besonderen Falle zu prüfen, nehmen wir an, das alle Paare von Atomen beider Molecüle in dem Verhältniss der reciproken n-ten Potenz ihrer Massenmittelpuncts-abstände auf einander wirkten. Der uunmehrige Quotient

(53)
$$\Psi(R) = \frac{1}{R^{n+1}} = (r^2 + 2r.\delta + \zeta^2)^{-\frac{n+1}{2}}$$

nach dem binomischen Satze entwickelt, liefert die Reihe

$$\frac{1}{R^{n+1}} = \frac{1}{r^{n+1}} - \frac{n+1}{r^{n+2}}.\delta + \frac{n+1}{2r^{n+3}}\left\{(n+3)\,\delta^2 - \zeta^2\right\} \ldots\ldots \quad (54)$$

Zufolge dieser directen Entwicklung haben also die Coefficienten P die besonderen Werthe:

$$P_0 = \frac{1}{r^{n+1}} \cdot \quad P_1 = -\frac{n+1}{r^{n+2}} \quad P_2 = \frac{(n+1)(n+3)}{2r^{n+3}} \quad P_2' = -\frac{n+1}{2r^{n+3}} \ldots\ldots (55)$$

die sich in der That aus den allgemeinen Formen (52) ergeben, sobald man in dieselben die auf die gegenwärtige Voraussetzung gegründeten Werthe einführt:

$$\Psi(r) = \frac{1}{r^{n+1}} \qquad \Psi_1(r) = -\frac{n+1}{r^{n+3}} \qquad \Psi_2(r) = \frac{(n+1)(n+3)}{r^{n+5}} \ldots\ldots (56)$$

In dem Falle, dass *die Atome* beider Molecüle ohne Unterschied *umgekehrt proportional dem Quadrate* ihrer Massenmittelpunctsabstände *wechselseitig auf einander wirkten*, ist in den Formeln (55,56) nur $n = 2$ zu setzen.

So wichtig auch die eben behandelte, schon in manchen Untersuchungen über *Elasticitäts-* und *Electricitäts-Theorie* betrachtete Function (27) sein möge, wenn es sich um die Bestimmung der von Atomensystemen auf einander ausgeübten Kräfte und Kräftepaare handelt: dennoch besitzt das in (38) auftretende *Integral der Wechselwirkungsfunction zweier Atome* aus dem Grunde eine ungleich grössere Bedeutung, weil eine Reihenentwicklung für dieses Integral die *unmittelbare Bestimmung von Näherungswerthen für die Kräftefunction zweier Molecüle* gestattet. Aber die einzige Möglichkeit einer directen Entwicklung dieses Integrales beruht auf der Annahme des besonderen Falles, dass die Wechselwirkungsfunction eine ungrade Function der Massenmittelpuncte-Abstände, also von der Form (46a) sei. Denn diese Voraussetzung bietet den erwünschten Vortheil, dass wir nach der Formel

$$\int \Phi(R)\,dR = \int \varphi(R^2)\,R dR = \frac{1}{2}\int \varphi(R^2)\,d(R^2) = \frac{1}{2}\,F(R^2) \qquad (57)$$

die Integration vollzogen denken können, indem wir unter F eine durch die Form von φ bedingte Function des in beide eingehenden Argumentes R^2 verstehen. Nach dem Taylor'schen Satze entwickelt, liefert diese grade Function die mit (47) conforme Reihe

$$\frac{1}{2}F(R^2) = \Pi_0 + \Pi_1.\delta + \Pi_2.\delta^2 + \Pi_2'.\zeta^2 \ldots\ldots \qquad (58)$$

worin die nur von der Entfernung der Molecül-Massenmittelpuncte ab-

bängigen Coefficienten Π gemäss (48) u. (50) die verschiedenen Formen haben:

$$\begin{aligned}
\Pi_0 &= \tfrac{1}{2}F(r^2) &&= \tfrac{1}{2}\int\varphi(r^2)\,d(r^2) = \int\Phi(r)\,dr \\
\Pi_1 &= rF'(r^2) &&= r\varphi(r^2) \qquad = r\Psi(r) \\
\Pi_2 &= r^2F''(r^2) &&= r^2\varphi'(r^2) \qquad = \tfrac{1}{2}r^2\Psi_1(r) \\
\Pi_2' &= \tfrac{1}{2}F'(r^2) &&= \tfrac{1}{2}\varphi(r^2) \qquad = \tfrac{1}{2}\Psi(r)
\end{aligned} \tag{59}$$

Ist aber die Wechselwirkung zweier Atome der n-ten Potenz des Abstandes ihrer Massenmittelpuncte umgekehrt proportional, so vollziehen wir **thatsächlich** die Integration in der Gleichung

$$\int\Phi(R)\,dR = \int\frac{dR}{R^n} = -\frac{1}{n-1}\cdot\frac{1}{R^{n-1}} \tag{60}$$

und können aus der Reihe (54) durch Vertauschung von n mit (n — 2) für diese Function (60) die *besonderen Entwicklungscoefficienten* ableiten

$$\Pi_0 = -\frac{1}{(n-1)\,r^{n-1}} \qquad \Pi_1 = \frac{1}{r^n} \qquad \Pi_2 = -\frac{n+1}{2r^{n+1}} \qquad \Pi_2' = \frac{1}{2r^{n+1}} \tag{61}$$

die sich auch wirklich aus den *allgemeinen Formen* (59) vermöge (56) ergeben. Dann giebt noch die Annahme $n = 2$ in (61) die Coefficienten der Entwicklung von $(-R^{-1})$ in genauer Uebereinstimmung (abgesehen von den stets *entgegengesetzten* Vorzeichen) mit der directen Entwicklung (43).

§ 34. Führen wir jetzt in die Kräfte (26b), z. B. in den durch (14) umgeformten Ausdruck

$$X = \Sigma\Sigma m_1m_2\,(l.r + \varepsilon_1 - \varepsilon_2)\,\Psi(R)$$

die Entwicklung (47) mit den Coefficienten (52) ein, so wird diese Kraftcomponente in eine Summe von Termen zerlegt, die *den steigenden Potenzen der Dimensionen der Molecüle* proportional sind. Wir stellen dieses Resultat dar in den Gleichungen:

$$X = X^0 + X^I + X^{II} \ldots\ldots \tag{62}$$

und

$$\begin{aligned}
&a)\ X_0 = l.rP_0\Sigma\Sigma m_1m_2 \\
&b)\ X^I = l.rP_1\Sigma\Sigma m_1m_2\delta + P_0\Sigma\Sigma m_1m_2(\varepsilon_1-\varepsilon_2) \\
&c)\ X^{II} = l.r\{P_2\Sigma\Sigma m_1m_2\delta^2 + P_2'\Sigma\Sigma m_1m_2\zeta^2\} + P_1\Sigma\Sigma m_1m_2(\varepsilon_1-\varepsilon_2)\delta
\end{aligned} \tag{63}$$

In dieser Gruppe gehören zu jeder angegebenen x-Componente noch die y- und die z-Componente, die sich nach den Formeln (5 u. 13) leicht in Gedanken bilden lassen. Aber dann sind die ersten, einander gleichgeordneten



Kräfte (63a) *von der Ausgedehntheit überhaupt* und *besonders von der Anordnung* des einen wie des anderen Molecüles unabhängig; wir nennen sie desshalb Centralkräfte im besonderen Sinne. Die drei Kräfte von der Form (63b) enthalten als Factoren die ersten Potenzen gewisser Linien (8,13) und sind demnach der ersten Potenz einer *mittleren Längenausdehnung* des einen und des anderen Molecüls proportional; wir nennen sie desshalb Kräfte ersten Grades der mittleren Dimensionen der Molecüle. Die untereinander gleichgeordneten Kräfte (63c) mögen aus ähnlichem Grunde Kräfte zweiten Grades etc. heissen.

Alle diese »graduirten« Kräfte, die sich bis zu einem beliebig hohen Grade entwickeln lassen, geben immer genauere Näherungswerthe für die wirkliche Anziehung, welche das zweite Molecül auf das erste ausübt. Kaum ist es nöthig, zu bemerken, dass die gleichnamigen Componenten gleichen Ranges für die Gegenwirkung des ersten auf das zweite Molecül sich nur durch das entgegengesetzte Vorzeichen von den vorstehenden Componenten unterscheiden und dass alle diese Kräfte sich ebensowohl nach den *absteigenden Potenzen der Entfernung der Molecül-Massenmittelpuncte*, als nach den *aufsteigenden Potenzen der Molecül-Dimensionen* entwickeln.

Setzen wir ferner in dem Bewusstsein des Umstandes, dass aus den Kräften n-ten Grades bei der Verschiebung ihrer Angriffspuncte Kräftepaare (n + 1)ten Grades entstehen, in die Ausdrücke (32) der das erste Molecül angreifenden Kräftepaare dieselbe, aber schon um die Glieder zweiten Grades verkürzte Entwicklung (47) ein, so spaltet sich z. B. das erste dieser Drehungsmomente in die Summe

$$\Lambda_1 = \Lambda_1^{I} + \Lambda_1^{II} \cdot \cdot \cdot \cdot \qquad (64)$$

von Termen:

$$\begin{aligned} &b)\ \Lambda_1^{I} = rP_0 \Sigma\Sigma m_1 m_2 (\nu_1 v_1 - \mu_1 w_1) \\ &c)\ \Lambda_1^{II} = P_0 \Sigma\Sigma m_1 m_2 (w_1 \pi_2' - v_1 \pi_2'') + rP_1 \Sigma\Sigma m_1 m_2 (\nu_1 v_1 - \mu_1 w_1)\, \partial \end{aligned} \qquad (65)$$

Diese Kräftepaare, vervollständigt durch die zu jedem derselben noch gehörigen, den beiden anderen Axen des ersten Molecüls zugehörigen Drehungsmomente, dürfen wir aus ersichtlichen sachlichen Gründen bezeichnen als: Kräftepaare ersten, zweiten Grades... für das erste Molecül.

Andrerseits bewirken wir durch die Substitution derselben Entwicklung (47) in die Ausdrücke (36) der totalen, von dem ersten Molecül auf das zweite ausgeübten Drehungsmomente eine Auflösung derselben nach Analogie der Formel

$$\Lambda_2 = \Lambda_2^{I} + \Lambda_2^{II} \cdot \cdot \cdot \qquad (66)$$

worin:

$$\begin{aligned} &b)\ \Lambda_2^{I} = rP_0 \Sigma\Sigma m_1 m_2 (\mu_2 w_2 - \nu_2 v_2) \\ &c)\ \Lambda_2^{II} = P_0 \Sigma\Sigma m_1 m_2 (w_2 \pi_1' - v_2 \pi_1'') + rP_1 \Sigma\Sigma m_1 m_2 (\mu_2 w_2 - \nu_2 v_2)\, \partial \end{aligned} \qquad (67)$$

Begleitet von den zu jedem dieser Ausdrücke noch gehörigen, auf die beiden anderen Axen des zweiten Molecüls bezüglichen Kräftepaaren, repräsentiren nns die Grössen (67) die **Drehungsmomente ersten, zweiten Grades** für das **zweite** Molecül.

Alle diese graduirten Kräfte und Kräftepaare lassen sich höheren dynamischen Functionen nnterordnen, deren Bildung sich ohne Schwierigkeit vollziehen lässt. Denn die Substitution der Reihe (58) in die Definitionsgleichung (39) der Kräftefunction beider Molecüle spaltet diese dynamische Function gemäss der Gleichung

$$\Omega = \Omega^0 + \Omega^1 + \Omega^{11} \ldots \tag{68}$$

in die Terme

(69)

a) $\Omega^0 = \Pi_0 \Sigma\Sigma \mathrm{m}_1 \mathrm{m}_2$

b) $\Omega^1 = \Pi_1 \Sigma\Sigma \mathrm{m}_1 \mathrm{m}_2 \delta$

c) $\Omega^{11} = \Pi_2 \Sigma\Sigma \mathrm{m}_1 \mathrm{m}_2 \delta^2 + \Pi'_2 \Sigma\Sigma \mathrm{m}_1 \mathrm{m}_2 \zeta^2$

Diese den anfsteigenden Potenzen der Dimensionen der Molecüle proportionalen Entwicklungsglieder stellen uns dar die **Kräftefuction nullten, ersten, zweiten Grades für je zwei Molecüle.** Nun aber übersieht man auf der Stelle die ansserordentlichen Vortheile, welche eine der weiteren Umformung der graduirten Kräfte (63) und Kräftepaare (65, 67) vorhergehende Bestimmung der bedeutend einfacheren Formen der graduirten Kräftefunctionen (69) bietet. Dies war auch der hauptsächlichste Beweggrund, auf eine etwas unwahrscheinliche Annahme im vorigen §. die Berechnung der Coefficienten Π (59) in den graduirten Kräftefunctionen zu gründen. Jetzt aber gilt es, die *Frage* endgiltig zu entscheiden: *ob die Differentialquotienten der Functionen* (69) *in der That die entsprechend graduirten Kräfte* (63) *und Kräftepaare* (65, 67) *darstellen.* Wird diese Frage durch Rechnung bejaht, so ist, da die Formen der graduirten Kräfte und Kräftepaare **ohne** eine das Fernwirkungsgesetz der Atome **beschränkende Voraussetzung** festgestellt werden konnten, mit der Richtigkeit der Entwicklungsglieder (69) auch deren **formale** und **materiale** Bedeutung in vollster Allgemeinheit nachgewiesen.

Es ist zu diesem Ende nöthig, eine Reihe von Relationen vorauszuschicken, welche den (theils durch analytische, theils durch algebraische Operationen vermittelten) Zusammenhang zwischen den Coefficienten (52) nnd (59) definiren. Im Hinblick auf deren Werthe überzeugt man sich leicht von der Richtigkeit der Gleichnngen:

(70)

a) $\dfrac{d\Pi_0}{dr} = \Phi(r)$

b) $\dfrac{d\Pi_1}{dr} - \dfrac{\Pi_1}{r} = r\Psi'(r) = rP_1 \qquad \dfrac{\Pi_1}{r} = \Psi(r) = P_0$

$$c)\ \begin{cases} \frac{d\Pi_2}{dr} - \frac{2\Pi_2}{r} = \frac{1}{2} r^2 \Psi_1'(r) = rP_2 & \frac{2\Pi_2}{r} = \Psi r_1(r) = P_1 \\ \frac{d\Pi_2}{dr} = \frac{1}{2}\ \Psi'(r) = rP_2' & 2\Pi_2' = \Psi(r) = P_0 \end{cases} \tag{70}$$

Differentiirt man nun mit Rücksicht auf (70a u. 14) das erste Entwickelungsglied (69a) nach der x-Coordinate des Massenmittelpunctes des ersten oder auch des zweiten Moleculs, so sieht man mit einem Blick auf (63a), dass

$$\frac{d\Omega^0}{dx_1} = -\frac{d\Omega^0}{dx_2} = l.\Phi(r)\Sigma\Sigma m_1 m_2 = X^0 \tag{80}$$

Bilden wir dann vermöge der Formeln (17c, 21) die Differentialquotienten des Ausdrucks (69b) und zwar einestheils nach den x-Coordinaten der Molecül-Massenmittelpuncte, anderentheils nach den Umdrehungswinkeln der Molecüle und vergleichen die Resultate mit den unmittelbar entwickelten Ausdrücken der Kräfte (63b) und der Kräftepaare (65b, u. 67b), so erkennen wir in Anbetracht der Formeln (70b) die Giltigkeit der Relationen:

$$\begin{aligned} &a)\ \frac{d\Omega^I}{dx_1} = -\frac{d\Omega^I}{dx_2} = l.\left(\frac{d\Pi_1}{dr} - \frac{\Pi_1}{r}\right)\Sigma\Sigma m_1 m_2 \delta + \frac{\Pi_1}{r}\Sigma\Sigma m_1 m_2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) = X^I \\ &b_1)\ \frac{d\Omega^I}{du_1} = \Pi_1 \Sigma\Sigma m_1 m_2\, (\nu_1 v_1 - \mu_1 w_1) = \Lambda_1^I \\ &b_2)\ \frac{d\Omega^I}{du_2} = \Pi_1 \Sigma\Sigma m_1 m_2\, (\mu_2 w_2 - \nu_2 v_2) = \Lambda_2^I \end{aligned} \tag{81}$$

Differentiirt man ferner mittelst der Formeln (17c, 21) den Ausdruck (69c) nach denselben Variablen und vergleicht die erhaltenen Derivirten mit den entsprechenden Kräften (63c) und Kräftepaaren (65c u. 67c), so überzeugt man sich auf Grund der Formel (70c), das man, wie zu erwarten, hat:

$$\begin{aligned} &a)\ \frac{d\Omega^{II}}{dx_1} = -\frac{d\Omega^{II}}{dx_2} = \left\{ \begin{matrix} l.\left\{\left(\frac{d\Pi_2}{dr} - \frac{2\Pi_2}{r}\right)\Sigma\Sigma m_1 m_2 \delta^3 + \frac{d\Pi_2}{dr}\Sigma\Sigma m_1 m_2 \zeta^2\right\} \\ + \frac{2\Pi_2}{r}\Sigma\Sigma m_1 m_2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\,\delta \end{matrix} \right\} = X^{II} \\ &b_1)\ \frac{d\Omega^{II}}{du_1} = 2\Pi_2 \Sigma\Sigma m_1 m_2 (\nu_1 v_1 - \mu_1 w_1)\,\delta + 2\Pi_2' \Sigma\Sigma m_1 m_2\, (w_1 \pi_2' - v_1 \pi_2'') = \Lambda_1^{II} \\ &b_2)\ \frac{d\Omega^{II}}{du_2} = 2\Pi_2 \Sigma\Sigma m_1 m_2\, (\nu_2 v_2 - \mu_2 w_2)\,\delta + 2\Pi_2' \Sigma\Sigma m_1 m_2\, (w_2 \pi_1' - v_2 \pi_1'') = \Lambda_2^{II} \end{aligned} \tag{82}$$

Demnach haben die dynamischen Functionen Ω^0, Ω^I, Ω^{II} (69) in der That die characteristische Eigenschaft, dass die in den Richtungen der festen Axen geschätzten graduirten Kräfte (63) genau durch ihre respectiven nach den Richtungen dieser genommenen Derivirten gegeben sind und dass ebenso die entweder das eine oder das andere Molecül angreifenden graduirten Kräftepaare (65) oder (67) durch die nach den Umdrehungswinkeln der

Molecüle resp. genommenen Differentialquotienten der Kräftefunction desselben Grades ausgedrückt sind.

Diese durch Rechnung erwiesenen formalen Eigenschaften der successiven Entwickelungsglieder der totalen Kräftefunction (39) zweier Molecüle liessen sich durch weitere Ausdehnung der Entwicklungen (44, 47, 58) auf alle dynamischen Functionen der höheren Grade übertragen. Denn man erkennt als Grund der analytischen Subordination unserer graduirten Kräfte und Kräftepaare unter graduirte Kräftefunctionen die Reihe von Relationen (70), welche die so äusserst characteristisch geformten Functionen (49) mit den Entwicklungscoefficienten (52) und (59) verbinden.

§ 35. Nun mehr gilt es, die endgiltigen Werthe der graduirten Kräfte, Kräftepaare und Kräftefunctionen dadurch zu ermitteln, dass wir die statischen Werthe der in die allgemeinen Ausdrücke dieser Grössen eingeführten, über alle Atome beider Molecüle erstreckten Summen ermitteln. Da aber synthetische Methoden vor analytischen den Vorzug der Durchsichtigkeit besitzen, wollen wir die Umformung der eingeführten Doppelsummen in genetischer Weise rasch vollziehen.

Wir bezeichnen zuerst durch

$$M_1 = \Sigma m_1 \qquad M_2 = \Sigma m_2 \tag{83}$$

die Massen beider Molecüle, in deren Schwerpuncten wir uns die Massen ihrer einzelnen Atome concentrirt vorstellen müssen.

Auf Grund der statischen Eigenschaften der Massenmittelpuncte beider Molecüle, die schon in § 11 durch die Relationen (5) formulirt wurden haben wir auch für die Grössen (7a, b; 11a, b; 13a, b) die Beziehungen:

$$\Sigma m_1 \partial_1 = 0 \quad \Sigma m_1 \pi_1 = \Sigma m_1 \pi_1' = \Sigma m_1 \pi_1'' = 0 \quad \Sigma m_1 \varepsilon_1 = \Sigma m_1 \varepsilon_1' = \Sigma m_1 \varepsilon_1'' = 0$$

für das erste Molecül und ebenso viele von gleicher Bedeutung, wenn man den Index $_2$ statt $_1$ schreibt, für das zweite Molecül. Indem man nun alle in den Ausdrücken (63b, 65b, 67b, 69b) auftretenden Doppelsummen in Producte einfacher Summen verwandelt, findet man, dass jene sämmtlich $= 0$ werden. Insbesondere ist

$$\Sigma\Sigma m_1 m_2 \partial = \Sigma m_1 \partial_1 . \Sigma m_2 - \Sigma m_1 . \Sigma m_2 \partial_2 = 0 \tag{84}$$

Da ferner für die Hauptträgheitsaxen beider Molecüle bekannte, in (§ 11; 6) erwähnte Relationen gelten, können wir die in den dynamischen Functionen zweiten Grades (63c, 65c, 67c, 69c) vorkommenden Doppelsummen vereinfachen, wir haben nämlich wegen (7a) u. (§ 21; 24, 25):

$$\Sigma m_1 \partial_1^2 = (\Delta_1 - A_1)\lambda_1^2 + (\Delta_1 - B_1)\mu_1^2 + (\Delta_1 - \Gamma_1)\nu_1^2$$

Führen wir hierin die »Trägheitsmomente beider Molecüle in Bezug auf die Verbindungslinie ihrer Massencentra« ein und noch für jedes Molecül die »halbe Summe seiner Hauptträgheitsmomente«, nach dem Schema:

$$M = A\lambda^2 + B\mu^2 + \Gamma\nu^2 \qquad \Delta = \frac{1}{2}(A + B + \Gamma) \tag{85}$$

so erhält man den endgiltigen Werth:

$$\Sigma\Sigma m_1 m_2 \partial^2 = M_1 \Delta_2 + M_2 \Delta_1 - (M_1 \mathsf{M}_2 + M_2 \mathsf{M}_1) \tag{86}$$

Die beiden Formen der Grösse (12) führen zu demselben Werthe:

$$\Sigma\Sigma m_1 m_2 \zeta^2 = M_1 \Delta_2 + M_2 \Delta_1 \tag{87}$$

Die Werthe der übrigen Summen in (63c, 65c, 67c) sind conform mit;

$$\begin{aligned} &\text{a)} \quad \Sigma\Sigma m_1 m_2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\partial = l(M_1\Delta_2 + M_2\Delta_1) - \{M_1(A_2\lambda_2\alpha_2 \ldots) + M_2(A_1\lambda_1\alpha_1 \ldots)\} \\ &\text{b)} \quad \begin{cases} \Sigma\Sigma m_1 m_2 (w_1 \pi_2' - v_1 \pi_2'') = 0 \\ \Sigma\Sigma m_1 m_2 (\nu_1 v_1 - \mu_1 w_1)\partial = M_2(\Gamma_1 - B_1)\mu_1\nu_1 \end{cases} \end{aligned} \tag{88}$$

Hätten wir noch höhere Glieder in den Reihenentwickelungen des § 33 in Betracht gezogen, so würden auf die »statischen Momente« und die »Trägheitsmomente« noch gewisse »Constitutionsmomente dritten, vierten, . . . Grades« aufgetreten sein, die zwar nicht identisch mit den von Herrn Reye (in Borchardt's Journal Bd. 72) untersuchten »Momente höherer Grade«, aber doch nahe verwandt mit ihnen sind.

Die Centralkräftefunction (69a) erhält nach (59) den Normalwerth:

$$\Omega^0 = M_1 M_2 \int \Phi(r)\, dr \tag{89}$$

Sie ist also von der besonderen Art der Anordnung der Atome beider Molecüle nur insofern abhängig, als durch intramoleculare Bewegungen die Orte der Massencentra der letzteren geändert werden können; wenn dagegen die Atome beider Molecüle in Bezug auf deren Schwerpuncte solche Schwingungen ausführen, welche den Abstand dieser Puncte unverändert lassen, so ändert sich auch diese Centralkräftefunction nicht im geringsten, wie sie denn auch durch die selbeigene Rotation der Atome um ihre Massencentra keine Aenderung erleidet. Sie ändert sich aber mit dem Abstand der Molecül-Centra nach einem Gesetze, dass durch einfache Quadratur aus dem der Wechselwirkung je zweier Atome erschlossen wird; in besonderen Fällen ist noch:

$$\text{a)} \quad \Omega^0 = -\frac{1}{n-1}\frac{M_1 M_2}{r^{n-1}}; \qquad \text{b)} \quad \Omega^0 = -\frac{M_1 M_2}{r} \tag{90}$$

Nach ihrer allgemeinen Form (69b) erhält die »Kräftefunction ersten Grades« den Normalwerth = 0. Dagegen wird die »Kräftefunction zweiten Grades« (69c) nach (59; 86, 87)

$$\Omega^{11} = R(M_1\Delta_2 + M_2\Delta_1) + R'(M_1\mathsf{M}_2 + M_2\mathsf{M}_1)$$

worin

$$R = \frac{1}{2}\{\Psi(r) + r^2\Psi_1(r)\} \qquad R' = -\frac{1}{2}r^2\Psi_1(r) \tag{91}$$

Erst ein besonderes Gesetz der Wechselwirkung entscheidet das Vorzeichen von R u. R'; aber gemäss den obigen Voraussetzungen hat man:

(92) $R = -\frac{n}{2r^{n+1}} \qquad R' = \frac{n+1}{2r^{n+1}} \qquad ; \qquad R = -\frac{1}{r^3} \qquad R = -\frac{3}{2r^3}$

Betrachten wir die »Potentialfunction zweiten Grades« für zwei Molecüle, d. i.

$$\Omega^{II} = \frac{1}{r^3}\left\{\frac{3}{2}(M_1 \mathcal{M}_2 + M_2 \mathcal{M}_1) - (M_1 \Delta_2 + M_2 \Delta_1)\right\} \tag{93a}$$

Giltig für den Fall, dass die Atome beider Molecüle nach dem *Newton*'schen Gesetze auf einander wirken, nimmt sie eine nicht uninteressante Form an, wenn man die arithmetrischen Mittel $\mathfrak{M}_1$ u. $\mathfrak{M}_2$ der Hauptträgheitsmomente beider Molecüle durch die Formeln $2\Delta = 3\mathfrak{M}$ einführt; dann wird nämlich:

$$\Omega^{II} = -\frac{3}{2r^3}\left\{M_1(\mathfrak{M}_2 - \mathcal{M}_2) + M_2(\mathfrak{M}_1 - \mathcal{M}_1)\right\} \tag{93b}$$

Nun kann aber diese dynamische Function für einen beliebigen Abstand der Massencentra beider Molecüle den Werth Null behalten, so lange die Bedingung erfüllt ist:

$$\frac{\mathfrak{M}_1 - \mathcal{M}_1}{\mathfrak{M}_2 - \mathcal{M}_2} = -\frac{M_1}{M_2} \tag{94}$$

Da es aber für jeden Zeitpunct und jede Art der inneren Anordnung eine Schaar von Massenmittelpuncts-Transversalen in jedem Molecüle giebt, in Bezug auf welche dasselbe das Trägheitsmoment $\mathfrak{M}_1$ resp. $\mathfrak{M}_2$ besitzt, so kann die letzte Bedingung für unendlich viele relative Positionen beider Molecüle erfüllt werden; für solche Stellungen müsste also, auch wenn die Molecüle in grössere Nähe kämen, der dem *Newton*'schen Gesetze entsprechende Werth der Centralkräftefunction (90b) eine beinahe ausschliessliche Geltung besitzen.

Da jedoch die höchsten Classen der graduirten Kräfte und Kräftepaare nicht ohne Bedeutung für manche der folgenschwersten Theoreme der Mechanik sind, mögen ihre Normalwerthe in Kürze folgen.

Die Derivirten der centralen Kräftefunction (89), genommen nach den Coordinaten des einen oder des anderen Molecül-Centrum's, wie z. B.

$$\frac{d\Omega^0}{dx_1} = -\frac{d\Omega^0}{dx_2} = M_1 M_2 \Phi(r) \, . \, l \qquad \text{u. s. w.} \tag{95}$$

repräsentiren die Centralkräfte, gemessen in den Richtungen der festen Axen.

Die Derivirten der Kräftefunction ersten Grades verschwinden mit deren eigenem Normalwerthe. Es giebt also lediglich vermöge der statischen Eigenschaften der Massencentra der Molecüle keine Kräfte und keine Kräftepaare ersten Grades, sobald man alle von allen Atomen beider Molecüle paarweise geäusserten Kräfte sich in den Massenmittelpuncten der letzteren der Art concentrirt vorstellt, dass nur diese als Mittelpuncte (Ausgangspuncte und Angriffspuncte) anziehender oder abstossender Kräfte erscheinen.

Die partiellen Derivirten der Kräftefunction zweiten Grades (91), genommen nach den Coordinaten des einen oder anderen Molecül-Centrums, sind conform mit:

$$\frac{d\Omega^{II}}{dx_1} = -\frac{d\Omega^{II}}{dx_2} = l\left\{\frac{dR}{dr}(M_1\varDelta_2 + M_2\varDelta_1) + \left(\frac{dR'}{dr} - \frac{2R'}{r}\right)(M_1 \mathit{M}_2 + M_2 \mathit{M}_1)\right\} \quad (96)$$

$$+ \frac{2R'}{r}\left\{M_1(A_2\lambda_2 . \alpha_2 + B_2\mu_2 . \beta_2 + \Gamma_2\nu_2 . \gamma_2) + M_2(A_1\lambda_1 . \alpha_1 + B_1\mu_1 . \beta_1 + \Gamma_1\nu_1 . \gamma_1)\right\}$$

Lässt man dagegen die Molecüle unendlich kleine Drehungen um ihre Hauptaxen vollziehen und bedenkt, dass M_1 resp. M_2 keine Veränderung bei einer Rotation des Molecüls M_2 resp M_1 um irgend eine Transversale seines Massenmittelpunctes erleidet, wofern nur dieser Punct in Ruhe bleibt, so findet man leicht als Prototype der Molecular-Kräftepaare zweiten Grades:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)} \quad \frac{d\Omega^{II}}{du_1} = R'M_2 . \frac{d\mathit{M}_1}{du_1} = 2R'M_2(B_1 - \Gamma_1)\mu_1\nu_1 \\ &\text{b)} \quad \frac{d\Omega^{II}}{du_2} = R'M_1 . \frac{d\mathit{M}_2}{du_2} = 2R'M_1(B_2 - \Gamma_2)\mu_2\nu_2 \end{aligned}\right\} \quad (97)$$

Diese Drehungsmomente sind die hauptsächlichsten Ursachen der Beschleunigung der Rotation beider Molecüle, welche um deren Massenmittelpuncte infolge der von ihren Atomen wechselseitig ausgeübten Kräfte nothwendig eintreten muss. Es folgt zugleich aus diesen Werthen:

I A. *dass ein Molecül, welches in Bezug auf zwei (im Raume und in ihm selbst bewegliche) Hauptaxen immer einander gleiche, wenn auch sonst mit der Zeit veränderliche Trägheitsmomente bewahrt, von einem irgend wie constituirten Molecüle kein Drehungsmoment zweiten Grades zur Beschleunigung seiner Rotation um die zu jenen beiden senkrechte dritte Hauptaxe erfährt.*

und

I B. *dass, wenn allen Massenmittelpunctstransversalen eines Molecüls dasselbe Trägheitsmoment zukommt, gar keine Ursache zur Beschleunigung seiner Rotation um irgend eine jener Linien vorhanden ist. Wenn also die Molecüle elastischen Kugeln gleichen sollten, so würden sie sich zwar in der Richtung der Verbindungslinie ihrer Massencentra anziehen oder abstossen, ohne jedoch um dieselbe oder zugleich um eine darauf senkrechte Grade mit Beschleunigung zu rotiren.*

Im ersten Falle würden die centralen Trägheitsellipsoide der Molecüle durch Rotationsellipsoide (von veränderlicher Abplattung), im zweiten Falle durch Kugeln dargestellt sein.

§. 36. Nach vollständiger Bestimmnng der hauptsächlichsten Classen mechanischer Kräfte und Drehnngsmomente, welche zwischen zwei Molecülen vermöge der durch irgend ein Gesetz bestimmten Fernwirkung ihrer Atome zur Geltung kommen, lassen sich die von diesen Molecülen gegenseitig ausgeübten resultirenden graduirten Kräfte und Kräftepaare angeben.

Die ersteren sind Resultanten, welche in keiner anderen Richtung als in derjenigen der Verbindungslinie der Massencentra beider Molecüle wirken nnd diese beiden Pnnkte wechselweise znm Ausgangs- nnd Angriffspuncte haben. Aus diesem Grunde bestimmt sich die (verschiebende) Resultante jeden Grades als Summe der Projectionen, welche von den zu den festen Axen parallelen Componenten auf die Richtung des Abstandes der Massencentra entfallen. Demnach ist wegen (95) die resultirende Centralkraft:

$$P^0 = M_1 M_2 \Phi(r) = \frac{d\Omega^0}{dr} \tag{98}$$

Sie ist also allein von dem Abstande der »ideellen Kraftcentra« beider Molecüle, wie wir deren Massenmittelpuncte nennen können, und zwar nach demselben Gesetze abhängig, welchem die Fernwirkung zweier Atome unterliegt; zugleich hat man sich die Massen beider Molecüle in ihren Schwerpuncten concentrirt vorzustellen. Diese Kraft ist einfach durch die in der Richtung des Abstandes der ideellen Kraftcentra genommene Derivirte der Centralkräftefunction (89) ausgedrückt.

Mit den Normalwerthen der Kräfte ersten Grades verschwindet auch deren Resultante.

Die Componenten (96) ergeben nach leichten Reductionen die Resultante zweiten Grades:

$$P^{II} = \frac{dR}{dr}(M_1 \Delta_2 + M_2 \Delta_1) + \frac{dR'}{dr}(M_1 \mathit{M}_2 + M_2 \mathit{M}_1) = \frac{d\Omega^{II}}{dr} \tag{99a}$$

die sich entsprechend als die in der Richtung von r genommene Derivirte der Kräftefunction (91) darstellen und ohne die Beschränkung bilden lässt, dass die Neigungen der Hauptträgheitsaxen beider Molecüle gegen die Verbindungslinie r nnverändert blieben. Aber jeder der beiden Theile dieser Resultante wirkt nach einem besonderen, aus dem ursprünglichem Gesetze der Fernwirkung der Atome durch Differentiation abgeleiteten Gesetze, welches vermöge (91) durch die Functionen:

$$\frac{dR}{dr} = \frac{1}{2}\left\{3r\Psi_1(r) + r^3\Psi_2(r)\right\} \qquad \frac{dR'}{dr} = -\frac{1}{2}\left\{2r\Psi_1(r) + r^3\Psi_2(r)\right\} \tag{99b}$$

gegeben ist. Insbesondere hat man wegen (92) die einfacheren Formen:

$$\frac{dR}{dr} = \frac{n(n+1)}{2r^{n+2}}\,,\ \frac{dR'}{dr} = -\frac{(n+1)^2}{2r^{n+2}}\ ;\quad \frac{dR}{dr} = \frac{3}{r^4}\,,\ \frac{dR'}{dr} = -\frac{9}{2r^4} \tag{99c}$$

Die unbedingte Unmöglichkeit der Existenz von Drehungsmomenten, welche mit unseren Centralkräften (95) o. (98) auf gleicher Rangstufe stehen, und die bedingte Annullirung der Kräftepaare ersten Grades macht zur wichtigsten Classe aller graduirten resultirenden Drehungsmomente diejenigen des zweiten Grades. Da sich aber die Richtungen der Axen der heiderseitigen Molecular-Kräftepaare K_1^{II} u. K_2^{II} durch kein Axiom *a priori* hestimmen lassen, müssen dieselhen aus ihren Componenten (97 a, h) erst festgestellt werden. Aus diesen Werthen folgen auf der Stelle die heiden Relationen:

$$\lambda . L^{II} + \mu . M^{II} + \nu . N^{II} = 0 \qquad A\lambda . L^{II} + B\mu . M^{II} + \Gamma\nu . N^{II} = 0 \qquad (100)$$

in welchen die den heiden Molecülen entsprechenden Indices in Gedanken anzubringen sind. Denkt man sich also durch die Massenmittelpuncte der Molecüle Linien G_1 und G_2 gezogen, deren jede mit den Hauptaxen des betroffenen Molecüles Winkel macht von den Cosinus

$$\frac{A\lambda}{N} \;,\; \frac{B\mu}{N} \;,\; \frac{\Gamma\nu}{N} \;;\; \text{wo} \quad N = \sqrt{A^2\lambda^2 + B^2\mu^2 + \Gamma^2\nu^2}$$

so wird das resultirende Molecular-Kräftepaar K_1^{II} resp. K_2^{II} in einer Ebene gelegen sein, welche durch die Verhindungslinie r und zugleich durch die Grade G_1 resp. G_2 geht. Aher diese sind parallel den Normalen der Centralellipsoide heider Molecüle immer für diejenigen beiden Puncte, in welchen die Verhindungslinie ihrer Massencentra jene Oherflächen treffen, deren Hauptaxen den Quadratwurzeln aus den Hauptträgheitsmomenten umgekehrt proportional sind. Man hat also das Theorem:

II *Wenn die Atome zweier Molecüle aus der Ferne Kräfte auf einander ausüben, die nur mit ihren Abständen veränderlich sind, so gehen aus diesen in erster Annäherung Kräftepaare hervor, deren Ebenen die durch den Abstand der Molecül-Centra gelegten Normalebenen der centralen Trägheitsellipsoide beider Molecüle sind.*

Es ist ausdrücklich zu bemerken, dass es kein Molecular-Kräftepaar zweiten (und auch dritten) Grades gieht, welches das eine oder das andere Molecül um die Verhindungslinie ihrer Massencentra zu drehen strebt und dass solche Componenten erst hei den Drehungsmomenten vierten Grades auftreten können.

Die absoluten Werthe der resultirenden Molecular-Kräftepaare zweiten Grades werden, wenn man ihre Componenten (97 a, h) quadrirt und addirt, nach einem bekannten Determinantensatze vereinfacht zu:

$$K_1^{II} = 2M_2R'\sqrt{N_1^2 - M_1^2} \qquad K_2^{II} = 2M_1R'\sqrt{N_2^2 - M_2^2} \qquad (101a)$$

Für diese Drehungsmomente ist das allgemeine und das besondere Gesetz,

13*

nach welchem sie von dem Abstande r abhängen, nach (91, 92) durch die abgeleiteten Functionen gegehen:

$$(101) \qquad \text{b)}\quad R' = -\frac{1}{2} r^2 \Psi_1(r) \quad ; \quad \text{c)}\quad R' = \frac{n+1}{2r^{n+1}} \quad , \quad R' = \frac{3}{2r^3}$$

Es ist von Interesse, den Umstand hervorzuheben, dass, indem zwischen allen Atomen zweier räumlich getrennter Molecüle mechanische Kräfte der Anziehung oder Abstossung wirken, die beiderseitigen resultirenden und componirenden Drehungsmomente zweiten Grades, die wichtigsten unter allen daseinsfähigen Kräftepaaren, Axen haben resp. in Ebenen sich befinden, deren Lage ausschliesslich von der inneren Anordnung und der relativen Position des angegriffnen Molecüls allein abhängt und dass die Werthe solcher Componenten und Resultanten ausser von den wieder nur auf das angegriffene Molecül bezüglichen Grössen A, B, Γ u. λ., μ, ν noch von der Masse des angreifenden Molecüls und endlich von dem Abstande der ideellen Kraftcentra heider Atomensysteme nach demselben abgeleiteten Gesetze abhängen, nach welchem die Kräfte ersten Grades unter abnormen Umständen wirken würden; in der That erklärt sich diese Uebereinstimmung daraus, dass die Kräftepaare zweiten Grades in der Verlegung der Kräfte ersten Grades ihren Ursprung finden.

§ 37. Es gilt nun, zu untersuchen, welche Bedeutung die in den §§ 35 u. 36 abgeleiteten Werthe der Molecular-Kräfte und -Kräftepaare zuerst für die in § 14 berührten Integraltheoreme und dann namentlich für die im 6. Cap. entwickelten Hauptlehrsätze der chemischen Statik haben können.

Die in § 32 gemachten Voraussetzungen über das Wesen der zwischen den Atomen der Molecüle wechselseitig geäusserten Kräfte hahen in dem Axiom der »entgegengesetzten Gleichheit zwischen Wirkung und Gegenwirkung« die Grundlage des Theorems der »Erhaltung der Bewegung des Schwerpunctes eines abgesonderten Systems von Molecülen« aufrecht erhalten; dieser Satz gilt also auch für unsere graduirten Molecular-Kräfte, wenn keine äusseren Kräfte in ein Aggregat von Molecülen störend eingreifen.

Bezüglich der »Flächensätze« beschränken wir uns auf die Bemerkung, dass die drei unter diesem Namen hekannten Integrale erster Ordnung in der That bestehen, wenn in einem Systeme von nur zwei Molecülen deren Atome nach dem *Newton*'schen Gesetze auf einander wirken und wenn ausser den Centralkräften (95) nur die Kräfte und Drehungsmomente zweiten Grades (96) u. (97) in Rechnung gezogen werden. Diese Integrale gewinnen unter solchen Voraussetzungen alle drei die Form des ersten, welches gegeben ist durch:

$$(102) \qquad \sum M\left(y\frac{dz}{dt} - z\frac{dy}{dt}\right) + \sum (A h . \alpha + B k . \beta + \Gamma l . \gamma) = B$$

worin (ausser den festgehaltenen Bezeichnungen) x, y, z die Schwerpuncts-coordinaten, α, β, γ; α', β', γ'; etc. die Richtungscosinus der Hauptaxen der Molecüle und B, B', B'' Integrationsconstanten bedeuten.

Die in § 34 vollzogene analytische Subordination der Kräfte und Drehungsmomente unter entsprechende Kräftefunctionen hat gerade diejenige characteristische Eigenschaft dieser Beschleunigungsursachen erwiesen, welche dem Theorem der »Erhaltung der lebendigen Kräfte« in den dynamischen Problemen zum Grunde liegt. Da nun unsere Molecular-Kräfte und -Kräftepaare die Zeit nur implicite enthalten, so gilt dieses universelle Theorem für ein abgesondertes System von chemischen Molecülen, welches weder von seiner Umgebung Energie (durch Stösse oder Fernwirkungen) mitgetheilt erhält, noch an dieselbe lebendige Kräfte abgiebt, in der Form: *dass die Summe der Bewegungsenergie und der potentiellen Energie in ihm constant bleibt.* Es beruht bekanntlich auf dem vorher erwähnten Satze vom Schwerpuncte, dass bei einem abgesonderten Systeme von Molecülen die äussere Bewegungsenergie d. i. die lebendige Kraft der Translation des in seinem Massencentrum vereinigt gedachten Molecül-Systemes schon für sich eine constante Grösse bleibt. Dagegen ist die dem Systeme vermöge seiner Gesammtrotation eigene Energie als ein veränderlicher Theil seiner gesammten inneren Bewegungsenergie anzurechnen.

Bei den Anwendungen des Satzes: *dass für ein abgesondertes Aggregat von Molecülen die seiner inneren Bewegungsenergie homogene potentielle Energie mit jener zusammen stets dieselbe unveränderliche Summe giebt, indem jede Aenderung der potentiellen Energie eine entgegengesetzt gleiche Aenderung der wirklichen Bewegungsenergie hervorruft,* kann man von den in § 35 unter (89) u. (91) angegebenen Normalwerthen der hauptsächlichsten beiden Kräftefunctionen einen vortheilhaften Gebrauch machen. Denn solche dynamische Functionen, mit dem entgegengesetzten Vorzeichen versehen, geben in ihren während einer endlichen Zeitstrecke erfolgten Werthveränderungen Näherungswerthe für den Zuwachs, den die potentielle Energie eines Aggregates von Molecülen dann erfährt, wenn die Entfernungen der Massencentra, die Neigungswinkel der Hauptaxen und die innere Anordnung derselben sich verändert. Dabei bieten die Formen der genannten Kräftefunctionen insofern einen Nutzen, als die drei Arten dieser einer Veränderung fähigen Objecte in ihnen getrennt von einander factorenweise dastehen. Wenn man jedoch für ein Aggregat von Molecülen dessen Kräftefunction in Bezug auf sich selbst darstellt, muss man zwei Arten von Termen unterscheiden. Jeder Term der ersten Art nämlich würde für ein Molecül dessen Kräftefunction in Bezug auf es selbst darstellen und keiner solchen von uns versuchten Entwicklung fähig sein, jeder Term der zweiten Art dagegen würde für je ein Paar von Molecülen die Kräftefunction repräsentiren, von welcher die bei ihren relativen Lagen- und Abstandsveränderungen geleistete Arbeit abhängt, und solche Terme werden in der

Voraussetzung, dass die Dimensionen der Molecüle gegen die Abstände ihrer Massencentra sehr gering sein, eine Reihenentwicklung in der durchgeführten Weise gestatten, welche brauchbare Näherungswerthe liefert. Für ein Aggregat von p Molecülen, die sich successive aus n, n', n'' . . Atomen zusammensetzen, würde es p Kräftefunctionen der ersten Art gehen, die sich resp. aus $\frac{n(n+1)}{2}$, $\frac{n'(n'+1)}{2}$, . . . auf Atomenpaare innerhalb desselben Molecüls bezüglichen Termen in bekannter Weise bilden lassen; für dasselbe Aggregat würden dazu noch $\frac{p(p+1)}{2}$ Kräftefunctionen der zweiten Art kommen, deren jede, auf ein Paar von Molecülen sich beziehend, nach den Potenzen ihrer linearen Dimensionen entwickelt zu denken wäre.

Die Summe aller Kräftefunctionen beider Arten möge die »universelle Kräftefunction eines Molecül-Aggregates« heissen und für das Folgende durch Ω bezeichnet sein.

Die Derivirten von Ω, genommen nach den Coordinaten u, v, w des Massencentrums eines Atomes in einem Molecüle werden dann die den Hauptaxen dieses parallelen Kräfte Ξ, H, Z darstellen; für diejenigen Terme von Ω nämlich, welche von der Wechselwirkung aller Atome dieses einen Molecüls herrühren, und ebenso für diejenigen Terme, welche Kraftäusserungen zwischen einem bestimmten Atome jenes einen Molecüls und allen Atomen aller dasselbe umgehenden Molecüle ausdrücken, ergiebt sich die genannte Eigenschaft aus den i. § 32 aufgestellten Formeln, die auch für veränderliche Kräfte-Richtungen giltig bleiben; alle anderen Terme von Ω fallen bei der Differentiation heraus.

Desgleichen werden auch die Kräfte $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$, welche den Massenmittelpunct eines einem Theilmolecüle im Besonderen angehörigen Atomes in den Richtungen der Hauptaxen desselhen angreifen, durch die Differentialquotienten von Ω gegehen sein, welche nach den Coordinaten $\mathfrak{u}$, $\mathfrak{v}$, $\mathfrak{w}$ jenes Punctes genommen sind. Hierbei kann man, ohne dass es nöthig wäre, die Graduirung der Kräfte und Drehungsmomente auch nach den Dimensionen solcher Partialmolecüle vollziehen, die verschiedenen Gesammtmolecülen angehören.

Diese Vorbemerkungen erlauben, die Eigenschaften der Molecular-Kräfte darauf hin zu prüfen, ob sie in der That den in § 30 aufgestellten Anforderungen unter Umständen genügen können. Die Elementararbeit $d\mathfrak{L}_{a,i}$ (§ 30; 136 c) würde demnach von der Form:

$$d\mathfrak{L}_{a,i} = \mathfrak{X}d\mathfrak{u} + \mathfrak{Y}d\mathfrak{v} + \mathfrak{Z}d\mathfrak{w} = \frac{d\Omega}{d\mathfrak{u}}\,d\mathfrak{u} + \frac{d\Omega}{d\mathfrak{v}}\,d\mathfrak{v} + \frac{d\Omega}{d\mathfrak{w}}\,d\mathfrak{w} \tag{103}$$

Die Summe solcher Arbeitsgrössen, ausgedehnt über alle wirklichen Atome eines in Partialmolecüle gegliederten Gesammtmolecüls muss nach dem

Postulate XI in § 30 in seinem mittleren Werthe für endliche Zeitstrecken $= 0$ verbleiben. Demnach lässt sich dieses Postulat jetzt in der Form aussprechen: *dass derjenige Theil der potentiellen Energie eines in Partialmolecüle abgetheilten Molecüls, welcher sich durch innere Translation in diesen fester geschlossenen Atomgruppen ändert, im Mittelwerthe unverändert bleiben müsse, indem sein einem Zeitelement entsprechendes Differential innerhalb sehr kurzer Perioden von positiven zu negativen Werthen hin- und herzuschwanken gezwungen werde.* III

Den Drehungsmomenten $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$, welche die fester abgeschlossenen Atomengruppen eines Moleclüs angreifen, würde nach (97) die Form zukommen:

$$\mathfrak{L} = 2(\mathfrak{B} - \mathfrak{C}) \sum \mathfrak{m} R' \mu\nu \qquad \mathfrak{M} = 2(\mathfrak{C} - \mathfrak{A}) \sum \mathfrak{m} R' \nu\lambda \quad . \; . \; . \qquad (104)$$

wenn $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$ die Hauptträgheitsmomente des angegriffenen Theilmolecüls, $\mathfrak{m}$ die Masse eines anderen entweder demselben oder einem andern Gesammtmolecüle angehörenden Partialmolecüls, λ, μ, ν die Cosinus der Neigungswinkel, welche die Hauptaxen des ersten mit irgend einer der Linien $\mathfrak{r}$ machen, die sein Centrum mit dem eines andern verbinden, R' die in (101b, c) angegebene Function bedeutet, die mit je einem der Abstände $\mathfrak{r}$ zu bilden ist und wenn endlich die Summe sich über alle neben dem einen angegriffenen Theilmolecüle vorhandenen Partialmolecüle ausdehnt. Um durch solche Werthe (104) die Bedingung (§ 30; 188 $\mathfrak{r}'$), d. i. jetzt

$$\sum\sum \mathfrak{m} R' \left\{ \mathfrak{a}_u (\mathfrak{B} - \mathfrak{C}) \mu\nu + \mathfrak{b}_u (\mathfrak{C} - \mathfrak{A}) \nu\lambda + \mathfrak{c}_u (\mathfrak{A} - \mathfrak{B}) \lambda\mu \right\} = 0 \qquad (106)$$

zu befriedigen, müsste die relative Anordnung der Molecüle eines Aggregates so beschaffen sein: *dass, wenn man sich in der vorstehenden Summe von Determinanten die Winkelcosinus λ, μ, ν, welche für ein bestimmtes den Fernwirkungen der übrigen Theilmolecüle ausgesetztes Partialmolecül von einem jener zum anderen variiren, durch gewisse mittlere Werthe ersetzt denkt, indem statt der wirklichen Anordnung der Theilmolecüle eine ideelle Vertheilung derselben ohne Aenderung des Gesammteffectes substituirt wird, diese im Mittel vorhandenen Werthe von λ, μ, ν den Werthen der Cosinus $\mathfrak{a}_u$, $\mathfrak{b}_u$, $\mathfrak{c}_u$, gleichkommen.*

Ferner war zur Giltigkeit des Satzes XV i. § 30 als erforderlich gefunden: dass der Werth des Drehungsmomentes Λ_0, welches das System der Massencentra aller Theilmolecüle mit Beschleunigung um die Hauptrotationsaxe des Gesammtmolecüles rotiren macht, periodisch innerhalb gewisser Grenzen um eine Constante variire.

Nun würde aber dieses Kräftepaar nach (97) durch

$$\Lambda_0 = 2(B_0 - \Gamma_0) \sum MR' \mu\nu \qquad (107)$$

dargestellt sein, worin unter B_0, Γ_0 die Trägheitsmomente des Systemes der

Massencentra aller Partialmolecüle eines Gesammtmolecüles, unter M die Masse irgend eines anderen Gesammtmolecüles und unter μ, ν die Cosinus der Winkel zu verstehen wären, welche die beiden anderen Hauptaxen des angegriffenen Gesammtmolecüles mit der Linie r machen, welche dessen Centrum mit demjenigen irgend eines anderen angreifenden Molecüles M verbindet und welche zugleich als Argument in die Function R′ (101 b, c) eingeführt zu denken ist, so zwar, dass das Summenzeichen sich auf alle übrigen Gesammtmolecüle erstreckt. Damit nun dieses Kräftepaar (107) die gefordeten Eigenschaften besitze, müsste die Differenz $(B_0 - \Gamma_0)$ abwechselnd negativ und positiv werden. Man könnte dieser Forderung einen geometrischen Ausdruck in dem Satze geben:

IV *Denkt man sich, im Falle der normalen inneren Structur eines aus Partialmolecülen zusammengesetzten Gesammtmolecüles dessen Trägheitsellipsoid zu einer gewissen Zeit als ein ausserordentlich stark abgeplattetes Rotationsellipsoid, dessen geometrische Rotationsaxe durch die alleinige Drehungsaxe des Molecüles dargestellt ist, so müssen im Allgemeinen, damit diese Figur stets wiederkehre und demzufolge auch das Drehungsmoment A_0 von negativen zu positiven Werthen periodisch übergehe, die Massencentra der Theilmolecüle in elliptischen Bahnen den Massenmittelpunct des Gesammtmolecüles umlaufen.*

Nachdem ich in den letzten §§ allgemeine Sätze über die mechanische Structur der Molecüle chemischer Verbindungen aufzustellen im Stande war, Sätze, die aus den Fundamenten der Dynamik durch analytische Bearbeitung von Principien hervorgegangen sind, ziemt es sich, indem ich von nun an auf die Hilfe des Calcüls verzichte, noch kurz der Probleme zu gedenken, die (§ 16) am Eingang dieser Untersuchungen erhoben wurden.

In der Ueberzeugung, dass es eben keine anderen als mechanische Kräfte geben könne, habe ich durch analytische Mittel nach einem synthetischen Gedandankengang alle denkbaren Arten solcher Kräfte zu bestimmen gesucht, die allein von den relativen Positionen abhängen und desshalb dem Gesetze der Erhaltung der Energie genügen.

Es sind ferner alle diejenigen kinetischen Functionen im vollständigen Zusammenhange entwickelt worden, welche auf der Geschwindigkeit und Beschleunigung der verschiedenen Bewegungsarten beruhen, Functionen, auf deren Werthveränderungen die Zustandsänderung eines Molecüles zurückzuführen sind; denn als messbare Werke der kinetischen Functionen sind ihre beharrlich wiederkehrenden mittleren Werthe zu betrachten. Wenn es die inneren Kräfte sind, welche die periodischen Schwankungen kinetischer Functionen um gewisse Mittelwerthe bedingen, so sind es zugleich die äusseren Kräfte, welche eine Vergrösserung oder Verminderung jener mittleren Werthe verursachen, um welche, mögen sie nun wachsen oder abnehmen, unter dem unaufhörlichen Einflusse der inneren Kräfte die kinetischen Functionen fortwährend periodisch variiren. So kommt es,

dass die allgemeinen, mit seiner Erhaltung verträglichen Zustandsänderungen eines chemischen Molecüles in raschen periodischen Schwankungen innerhalb enger Grenzen bestehen, welche Grenzen selbst wieder durch äussere Einflüsse eine Verrückung erfahren können.

Endlich ist eine Reihe von Sätzen über die mechanische Natur des inneren Gefüges der chemischen Verbindungen mit Rücksicht auf ihre Giltigkeitsbedingungen abgeleitet worden, Lehrsätze, welche in das Gebiet einer synthetischen Mechanik zu gehören und zugleich eine exacte Grundlage für die weitere Ausbauung desjenigen Theiles der Molecularmechanik zu gewähren scheinen, den man die »chemische Statik« nennt. Denn es ist nöthig, die chemischen Erscheinungen nicht bloss aus den Principien der mechanischen Wärmetheorie, wie man versucht hat, sondern aus den weit allgemeineren Principien der synthetischen Mechanik zu erklären, welche die Gesetze der Trennung und Vereinigung der Stoffgebilde in sich fassen.

Achtes Capitel. Schluss.

Die kosmogonische Hypothese als Grundlage aller mechanistischen Hypothesen der Chemie und der Physik.

Nachdem wir in dem Vorangegangenen eine systematische Entwicklung der mechanischen Gesetze der Molecular-Bildung und -Constitution versuchten, welche sich auf das Princip der Erhaltung der Energie und insbesondere auf die Spannkraftstheoreme gründete, geziemt es sich, zum Schluss in kurzen Zügen anzudeuten, inwiefern die auf analytischem Wege gewonnenen Resultate über eine stufenweise fortschreitende Entwicklung der Naturgebilde zur Grundlage einer einheitlichen Theorie der chemischen und physikalischen Erscheinungen geeignet seien.

§ 38. Es ist die Aufgabe der atomistischen Hypothese, zu erklären, wie der räumliche Zusammenhang der Körperwelt mit strenger, ursächlicher Nothwendigkeit entstanden sei. Indem ich den Grundgedanken der atomistischen Auffassung, den der unstetigen Vertheilung der Materie im Raume, wie stets bisher, festhalte, will ich in kurzen Zügen an den alten, grossen Gedanken von J. Kant erinnern und ihn für die Chemie-Physik in der Hoffnung durchzubilden suchen, dass diese Wissenschaft der Zeit entgegengeht, wo sie als irdische Mechanik, aus derselben Hypothese

entwickelt und nach derselben strengen mathemathischen Methode durchgeführt, ihrer erhabenen Schwester, der himmlischen Mechanik, ebenbürtig dasteht.

In der **Monade** denken wir das kleinste dagewesene und daseiende Theilchen des raumerfüllenden Stoffes, welches »als Grenze der Raumerfüllung« betrachtet, nur durch seine **Translation** eine (äussere) Bewegungsenergie von endlichem Werthe annehmen kann, wogegen die lebendige Kraft der Rotation um eine Axe, die durch die Monade hindurchgehend gedacht würde, in Folge ihrer unangebbar geringen Dimensionen für alle endlichen Werthe der Umdrehungsgeschwindigkeit verschwindend klein bleibt.

Unter dem **wirklichen Atom** denken wir ein starres, stetiges Mondensystem, welches eine äussere Bewegungsenergie durch Translation seines Schwerpunctes und eine neben dieser in Betracht kommende lebendige Kraft der Rotation um eine Transversale seines Massencentrums hat, wogegen seiner Definition zufolge, — weil nämlich in seinem Innern keine relativen Bewegungen der Bestandtheile mehr stattfinden, — die innere Energie der Schwingung der Monaden wegfällt. **Wirklich untheilbar** bleibt nach unserer Vorstellung ein solches Atom, — abgesehen von den durch die Stetigkeit der Zusammenschaarung seiner Monaden auf's Höchste gesteigerten Anziehungskräften, mit welchen sich diese in ihren Lagen festhalten, — auch aus dem Grunde, weil die bei der Verdichtung eines unstetigen Monadensystemes zu einem Massen-Continuum gewonnene Energie zur Verrichtung anderer Arbeitsleistungen im Verlaufe der ferneren Entwicklung von massigeren Stoffgebilden zum grössten Theil verbraucht ist und nicht mehr zur Wiederherstellung des ursprünglichen unstetigen Vertheilungszustandes aufgewendet werden kann. Ueberhaupt ist es fraglich, ob auf unserer Erde noch ein solcher Vorrath von mechanischer Energie vorhanden ist, wie er sich bei der Bildung ihrer wirklichen Atome einst erzeugte, und ferner fraglich, ob es möglich wäre, die vorhandene und disponible actuelle Energie zum Theil an einem Orte in solcher Dichigkeit zu concentriren, dass die Zersetzung wirklicher Atome erfolgen müsste, indem ihnen eine Quantität von Energie für innere relative Bewegungen ihrer Monaden bis zum Uebermaasse mitgetheilt würde.

Als **Molecül** kann ein unstetiges System von wirklichen Atomen so lange bestehen, als deren Bewegungen dem Gesetz der Erhaltung der centrifugalen Energie und den dafür vorausgesetzten Postulaten Genüge leisten. Die für den inneren Zusammenhang derartiger Systeme aufgestellten Gleichungen beweisen, dass es wesentlich auf die Grösse der Unterschiede der Trägheitsmomente der einzelnen Massen-Continua, d. h. auf die Werthe der Differenzen (B—C), (C—A), (A—B), also auf die mehr oder weniger gestreckte Form eines wirklichen Atomes ankommt, ob sich dasselbe schwerer oder leichter in einem Partialmolecüle erhält. *Die nur wenig abgeplatteten Späroide des Weltsystemes haben also Verbindungen eingehen* I

können, die eine grosse Widerstandskraft gegen Zersetzungen besitzen. So ist es auch wahrscheinlich, dass es solche Elementarsysteme von wirklichen Atomen geben wird, deren Verbindung sich niemals wird lösen lassen, ebenso wie Mond nnd Erde, obwohl zwei getrennte Körper von selbständiger Rotationsbewegung, dennoch unauflöslich mit einander verbunden sich periodisch mit einander transferiren.

Nach Allem, was die Erfahrung und die vorausgeschickte Theorie gelehrt hat, kann man als äusserste Wahrscheinlichkeit erklären, dass dasjenige, was man «Atome chemischer Elemente» oder «Elementatome» nennt, Massensysteme von ähnlicher mechanischer Verfassung, wie die Planetengruppen, sind. Wir stellen also den Grundsatz auf:

II. *Die Element-Atome, weit entfernt davon, als materielle Puncte, ohne Ausdehnung in der Rechnung behandelt werden zu dürfen, müssen als complicirtere, aber nur innerhalb sehr enger Grenzen veränderliche Systeme von unveränderlichen wirklichen Atomen und Stoffmonaden angesehen werden.*

Nur aus dieser Hypothese kann man hoffen, auch durch mathematische Betrachtungen zu der Erkenntniss zu gelangen, wie es geschehen musste, dass die chemischen nnd physikalischen Eigenschaften der sog. Elemente periodische Functionen*) der Zahlen sind, welche die Verhältnisse der Gewichte nnd Massen ihrer Atome bestimmen.

Die Untersuchung der Entstehung eines fest in sich abgeschlossenen Molecüles aus einem blossen Atomensysteme war die nothwendige Vorbedingung für die Möglichkeit, bestimmtere geometrische Vorstellungen über die wahrscheinlichste und vor Störungen gesichertste Art der Configuration seiner einzelnen Atome auszubilden. Wir dürfen von der Allgemeinheit unserer bisherigen Vorstellungen über die stationären Molecularfiguren nach dem Satze XV. S. 170 übergehen zu der ganz bestimmten, mit dem wesentlichen Inhalt aller unserer in § 30 behandelten Gleichungen verträglichen Vorstellung:

III. *dass den chemischen Molecülen die Form einer elastischen, rotirenden Scheibe als normale Gestalt dient.*

Diese Vorstellung, dass die Molecüle mit Drehscheiben zu vergleichen sind, die, wenn alle Störungen entfernt sind, um feste Axen rotiren, ist eine neue Stütze für die Hypothese *Avogadro's* und erleichtert die Vorstellungen über den mechanische Bewegungsvorgang bei dem Austausche der Bestandtheile der Molecüle gasförmiger Verbindungen, der nach *Gay-Lussac's* Gesetze vor sich geht.

Scheinbares Molecular-Volumen oder Molecular-Dreh-

---

*) Vgl. Lothar Meyer, die Natur der chemischen Elemente als Function ihrer Atomgewichte; Ann. d. Chem. u. Pharm. 1870. 7. Suppl.-Bd.

bezirk nennen wir denjenigen Raum, den das chemische Molecül, mag nun sein Massencentrum periodische Oscillationen ausführen oder nicht, in jedem Falle zu einer ungehinderten Rotation beansprucht.

Dieser Drehbezirk des Molecüles ist ungleich grösser als die Summe der von seinen Atomen in Wirklichkeit erfüllten Räume. Indem aber das Molecül vermöge seiner mit grosser Geschwindigkeit erfolgenden Rotation jede ihm begegnende Masse aus seinem Drehbezirk herauszuschleudern sucht und ihm selbst das nämliche begegnet, scheint es auch bei seiner Wirkung in die Ferne seinen ganzen Drehbezirk mit seiner Masse desshalb auszufüllen, weil die von seinen Theilen aus ihren verschiedenen rasch wechselnden Lagen geäusserten Wirkungen zu ihrer Fortpflanzung Zeit gebrauchen. Da nun die Einzelwirkungen sehr rasch auf einander folgen und ihre Ausgangsorte sehr nahe bei einander liegen, scheinen sie von einem continuirlichen Massensysteme herzurühren. In diese Vorstellungsweise übertragen wird aus jenem Satze XV der andre Satz:

IV *Abgesehen von den periodischen allgemeinen Zustandsänderungen eines chemischen Molecüls ist bei seiner (durch äussere Wärmeeinflüsse) ungestörten Bewegung sein Drehbezirk constant.*

Die Annahme dieses Satzes begünstigt, wie leicht ersichtlich ist, die bekannte Hypothese *Avogadro's*.

Dieselbe Idee der molecularen Drehbezirke als der scheinbaren Molecularvolumina dürfte sich zur geometrischen Grundlage einer Theorie der mechanischen Bewegungsvorgänge bei chemischen Umsetzungen eignen, deren Producte im Gaszustande auftreten und ausserdem der in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen beobachteten Möglichkeit vielgliedriger Reihen polymerer Verbindungen von gleichem »spec. Volumen« eine lichtvollere Erklärung geben.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass bei der Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser das Volumen einer Anzahl Wasserstoff-Molecüle ($2nH_2$) ungeändert bleibt und das Volumen der damit sich verbindenden Anzahl von Sauerstoff-Molecülen (nO_2) verschwindet. Wir stellen uns in diesem und in ähnlichen Fällen vor, dass in den Drehbezirk eines rotirenden, scheibenförmigen Molecüls H_2 als drittes Atom ein O-atom hineintritt, der Art, dass die neue Molecularscheibe OH_2 keinen grösseren Drehbezirk als vorher das Molecül H_2 allein beansprucht. So kommt es, dass die entstehende Verbindung sich von 3 auf 2 Volumina verdichtet. Dieselbe Betrachtungsweise eignet sich auch für den Fall, dass, wie bei der Entstehung der Kohlensäure CO_2, der eine Bestandtheil aus dem festen Zustand in den gasförmigen der Verbindung übertritt.

Bei der Umwandlung von $nH_2 + nCl_2$ in $2nHCl$ d. h. bei der Bildung der Chlorwasserstoffsäure aus Chlor und Wasserstoff bleibt dagegen eben wegen

des blossen Anstausches je eines H-atomes gegen ein Cl-atom die Anzahl der beanspruchten molecularen Drehbezirke unverändert. Es erfolgt keine Verdichtung, indem ein Cl-atom denjenigen Drehbezirk, den es mit einem anderen Cl-atom gemeinsam hatte, verlässt, um zum Ersatze eines H-atomes in den Drehbezirk eines früheren Molecüles H_2 einzutreten, aus welchem eben dieses H-atom den Platz jenes Cl-atomes einzunehmen unterdess gegangen ist.

Ohne hier die Frage zu behandeln, *bei welchen chemischen Umsetzungen die Anzahl und die Grösse der molecularen Drehbezirke unverändert bleibe*, betrachten wir solche Processe einem gewissen »Gesetze der Erhaltung der Räume« unterworfen, welches zu dem »Axiom der Erhaltung der Menge der Materie« und zu dem Theorem der »Erhaltung der Quantität der actuellen und potentiellen Energie« in gewissem Sinne die Ergänzung bilden könnte.

Da ferner der Drehbezirk etwa eines Aethylenmolecüles C_2H_4 jedenfalls noch vielen Atomen den Zutritt gestattet, so kann man sich eine anschauliche Vorstellung darüber bilden, wie die damit polymeren Kohlenwasserstoffe C_3H_6, C_4H_8 u. s. w. für gleiche Anzahlen ihrer Molecüle (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur) keine grössere Anzahl von Drehbezirken in Anspruch nehmen.

Als ätherischen Inhalt eines (als Partialmolecül betrachteten) Element-Atomes, dessen geometrische Figur einer Drehscheibe nahekommt, denken wir uns Stoffmonaden, deren Anordnung in der nächsten Umgebung der unverhältnissmässig massigeren wirklichen Atome jenes Element-Atomes hauptsächlich von der relativen Lage und dem gegenseitigen Bewegungszustand dieser abhängt. Eine solche fest anhaftende Umhüllung mit Stoffmonaden macht das Element-Atom zu einem für Lichtstrahlen durchdringlichen Medium. *So kann es dahin kommen, dass einem Element-Atom von bestimmtem chemischen Character, d. h. von gewisser innerer Zusammensetzung ein bestimmtes Refractionsvermögen eigenthümlich bleibt.*

Unter allen Fragen, über welche es sich weniger geziemen dürfte, Meinungen zu äussern, als vielmehr Untersuchungen anzustrengen, steht in der mechanistischen Physik am höchsten das Problem: zu erklären, wie die Materie dazu gelangt, in die Ferne Kräfte auszuüben. Will man sich von dem Forschen nach der Ursache dieser geheimnissvollen Fähigkeit nicht durch den Glauben dispensiren, dass die Materie sie durch eine ausserweltliche, übernatürliche Eingebung erhalten habe, so kann man den Grund derselben wohl nur in der den allerkleinsten Stofftheilchen immanenten Bewegung suchen, welche, durch die mechanische Vermittelung von Stössen unter Zeitaufwand fortgepflanzt, wieder Bewegung in der Form von Anziehung oder Abstossung hervorruft.

Ich will nicht hier in dieser Hypothese die Fernwirkung gesetzmässig zu bestimmen suchen, welche von einem rotirenden und innerlich tordirten,

als Scheibe gestalteten chemischen Molecüle aus seinem Drehbezirk heraus auf ein anderes in seiner Umgebung ausgeüht wird, sondern nur an das mit dem *Ampère*'schen verwandte Gesetz erinnern, welches *J. Grassmann* *) nnd nach ihm *W. Hankel* **) zur Erklärung der electrodynamischen Erscheinungen ersonnen und angewendet haben. Damit berührt sich *W. Weber's* ***) Grundgedanke über die Genesis der Aggregatzustände, die einem ähnlichen Gesetze wie dem der electrischen Kräfte nnterliegen kann.

Bedienen wir nns bis auf Weiteres der Hypothese, dass das wahre, noch unbekannte Grundgesetz der Wechselwirkung je zweier Molecüle, eben weil diese die Form rotirender Scheiben als Gleichgewichtsfigur besitzen, dem *Grassmann*'schen und anch dem *Ampère*'schen Gesetze in seiner Form sehr nahe komme, indem wir annehmen: dass die von zwei Molecülen auf auf einander ausgeübte Kraft ausser von der Entfernung ihrer Massencentra von den Rotationsgeschwindigkeiten beider Molecüle und von den Winkeln abhänge, welche die Rotationsaxen derselben mit einander nnd mit dem Abstand ihrer Massenmittelpuncte machen: so bedarf es im Grunde gar keiner Abänderung an *Ampère*'s bekannter Vorstellung über die electrischen Molecularströme, auf welche wir schon S. 100 ff. hinzudeuten nicht unterlassen konnten, nm sie mit nnserer Hypothese über die Figur nnd den stationären inneren Bewegungszustand der chemischen Molecüle in Uebereinstimmung zu setzen. Statt der (nahezn) kreisförmigen Bahnen, welche besondere Flnida an der Umgrenzung der Molecüle eines Leiters nach *Ampère*'s Annahme fortwährend durchlaufen, sind es eben die beharrlichen Rotationsschwingungen der wahrscheinlich (durch eine ringförmige Verkettung ihrer Atome ausgezeichneten) chemischen Molecüle selbst, welche noch unter Mitbetheiligung der in ihrem Drehbezirk vorhandenen Aethermonaden — die einem besonderen electrischen Agens zugeschriebenen Wirkungen in die Ferne ansüben.

Nach *Ampère* bestünde ferner die Magnetisirung einer Eisenmasse darin, dass den circulären Elementarströmen der Eisentheilchen, die im gewöhnlichen Zustande des Eisens die mannigfachsten Richtungen besitzen, eine gleiche Axenrichtung ertheilt wird, der Art, dass diese Elementarströme, zn einem Systeme paralleler Kreisströme angeordnet, sich in ihrer Wirksamkeit nach aussen nicht mehr aufheben, sondern unterstützen.

Sind die chemischen Molecüle, die kleinsten Körpertheilchen, welche bei physikalischen Erscheinungen zur Betrachtung kommen, wirklich Drehscheiben ähnlich gestaltet, so lässt sich dieselbe Vorstellungsweise mit geringen Modifikationen auf sie anwenden. Sind nämlich ihrer viele von der-

*) J. Grassmann, Pogg. Annal. Bd. 126.

**) W. Hankel, Neue Theorie der electrischen Erscheinungen. Pogg. Ann. Bd. 126.

***) W. Weber, Electrodyn. Maasbest. VI. Abhdlg. S. 642.

selben Art zu einem Aggregat vereinigt, so wird es immer eines bestimmten Arbeitsaufwandes bedürfen, um vor Allem die Rotationsebenen der Molecüle, die nach unserer früheren Benennung ihre Hauptspannkraftsebenen repräsentiren, durchweg parallel zu richten und es dann noch so weit zu bringen, dass die wegen der Gleichartigkeit der Molecüle füglich als gleich vorauszusetzenden Rotations-Dauern alle zu denselben Zeitpuncten aufhören und beginnen, so dass nun die Rotationschwingungen der Molecüle, bezüglich des Eintritts der Maxima ihrer Geschwindigkeit und der Umkehr des Sinnes ihrer Richtung in vollste Uebereinstimmung gebracht, nach Aussen Wirkungen fortpflanzen, die nicht mehr wie früher in den verschiedensten Stärken und Richtungen und entgegengesetztem Sinne wirr durcheinander sich begegnen, sondern sich in gleicher Stärke und in gleichem Sinne einheitlich zusammenfügend unterstützen.

Von demselben Grundgesetze der Wechselwirkung je zweier Molecüle wird auch die mathematische Theorie der Krystallgestalten chemischer Verbindungen ihren Ursprung in einer Hypothese abzuleiten haben, die sich am Anfang dieser Untersuchungen noch nicht als nothwendig erwies.

Um eine Vorstellung von dem Baue der Krystallgestalten zu gewinnen, dachte sich *Ampère* *) die Atome eines Krystallelementes in den Ecken eines Polyeders ruhend. Bestimmt durch die Grundvorstellung der mechanischen Wärmetheorie, dass jedes Stofftheilchen in immerwährender Bewegung sei, scheinen die neueren Physiker der allerdings freieren Annahme geneigt zu sein, dass die Ecken eines Polyeders nur die ideellen Gleichgewichtslagen bilden möchten, um welche die Atome eines Elementarkrystalls fortwährend in geringen Elongationen mit grosser Geschwindigkeit vibrirten.

Ganz im Gegentheil legt unsere Auffassung von der Krystallform sinnlich wahrnehmbarer Körper ein entscheidendes Gewicht auf die ebenflächige Begrenzung der Krystalle, der Art, dass die Kanten nur als Durchschnittslinien der Ebenen, die Ecken nur als Durchschnittspuncte der Kanten zu einer secundären Geltung kommen. Desshalb denken wir als ein ferneres Glied in der Entwicklungsreihe der Stoffgebilde die Partikel, construirt aus scheibenförmigen Molecülen, deren Rotationsebenen sich unter gewissen Winkeln symmetrisch zu einander neigen. Wir stellen uns also vor, dass aus Molecular-Scheiben, die durch ihre beharrende rasche Rotation gewisse Drehbezirke ausfüllen, gleichsam wie aus ebenen, durchsichtigen Wänden das symmetrische Gebäude der polyedrischen Partikel sich errichte, an der die erweiterten Rotationsebenen der einzelnen Molecüle die in Kanten d. h. in geometrischen Linien sich schneidenden Seitenflächen bilden.

Es wäre die Hauptaufgabe der zu begründenden Mechanik der Kry-

*) Annal. de chim. T. 90; p. 43.

stalle, eine systematische Entwicklung der Abhängigkeit der Krystallformen der chemischen Verbindungen von dem Energiegehalt und der besonderen Art des inneren Bewegungszustandes ihrer Element-Atome nach analytisch-geometrischer Methode zu versuchen. Dann würde sich vielleicht das erfahrungsmässige Gesetz des Isomorphismus (oder des Homoiomorphismus) so vieler chemischer Verbindungen von ähnlicher Zusammensetzung als blosse mechanische Consequenz aus dem Gesetze ergeben, welches bei der Wechselwirkung mehrer Molecüle die Neigungswinkel ihrer Rotationsebenen von ihrem inneren Bewegungszustande abhängig macht.

Jenes Gesetz würde dann den Ausdruck erhalten: *dass die Winkel der bei dem Uebergange mehrerer Molecüle in stabile relative Lagen gebildeten polyedrischen Partikel nahezu gleich bleiben müssen, wenn sich in ihr verschiedenartige Elementatome oder Theilmolecüle von ähnlichem inneren Bewegungszustande vertreten.* V

Und auch der einst von *Mitscherlich*[*]) als eine jeder Theorie baare Thatsache bezeichnete Isomorphismus der analogen Kalium- und Ammoniumsalze liesse sich sehr einfach aus der Vorstellung begreifen, dass das *K*-atom, wahrscheinlich ein aus wirklichen Atomen zusammengesetztes Partialmolecül und nachweislich an Masse grösser als die NH_4-Gruppe, eine Drehscheibe von einem ebenso temperirten inneren Bewegungszustand ist, wie ihn dieser trennbare Atomencomplex hat, und dass in Folge dessen beide Arten von Partialmolecülen, aus welcher Anzahl von wirklichen Atomen sie sich auch zusammensetzen mögen, beide unter nahezu gleichen Neigungswinkeln zu anderen Molecülen in eine beharrungsfähige Lage treten.

Denken wir uns einen sinnlich wahrnehmbaren Körper im Krystallzustande dadurch entstanden, dass seine polyedrischen Partikeln sich mit ihren flachen Wänden so aneinander lagern, dass denjenigen derselben, die in sehr geringen Abständen einander parallel geworden sind, immer noch eine gewisse relative Torsions-Bewegung gestattet ist, so würden, wenn bei zwei chemisch ähnlichen Verbindungen gleich viele Molecüle zu einer Partikel zusammentreten, mit grösster Annäherung die relativen Volumina der Partikeln durch ihre beiderseitigen »spec. Volumina« — d. h. durch die Verhältnisse ihrer Moleculargewichte zu ihren spec. Gewichten — ausgedrückt sein. So muss es dahin kommen: *dass isomorphen Verbindungen, wenn ihre chemische Zusammensetzung durchaus ähnlich ist, nahezu die gleiche Raumerfüllung zukommt.* VI

Um zu begreifen, wie aus krystallwasserhaltigen Verbindungen — gewöhnlich unter Veränderung ihrer Färbung — durch vorsichtiges Erhitzen das Krystallwasser gänzlich oder theilweise o h n e Z e r s t ö r u n g d e r K r y s t a l l f o r m ausgetrieben werden kann, genügt es zu erwägen, wie es recht

[*]) Siehe L. Meyer, Mod. Theor. 2. Aufl. S. 108.

wohl geschehen kann, dass von der polyedrischen Partikel, die ja ein Krystallpalast en miniature ist, ohne Schaden der Aufrechterhaltung eine oder sogar mehre Wände an verschiedenen Orten hinweggenommen werden können, wenn diese Wände nur durch accessorische Molecularscheiben von der Zusammensetzung OH_2 gebildet sind.

Es ist wahrscheinlich, dass die von manchen Chemikern nach Herrn *Kekulé's* Vorgange angenommenen »additionellen Verbindungen« Aggregate mehrerer in sich abgeschlossener Molecüle sind, die den hier angenommenen Partikeln entsprechen. Eben solche, grade durch ihre polyedrische Gestaltung vollendetere Stoffgebilde sind es wahrscheinlich, die bei der Auflösung eines krystallisirten Körpers in einem Lösungsmittel noch lange fortbestehen (wie durch Herrn *Rüdorff* *) nachgewiesen ist), bis der Einfluss erhöhter Temperatur auch diese Partikeln in ihre Molecüle auflöst.

Es ist begreiflich, wie sehr die Vorstellung, dass die Krystallelemente sich aus scheibenförmigen Molecülen aufbauen, die Erklärung der Thatsache vereinfacht, dass die Krystalle parallel gewissen, in der Ausbildung bevorzugten Flächen eine erhöhte Spaltbarkeit besitzen.

Es besteht allerdings ein schroffer Gegensatz zwischen der von den meisten Chemikern, Physikern und Krystallographen getheilten Auffassung von *Ampère*, dass schon den chemischen Molecülen unbedingt eine polyedrische Gestalt zukomme, und dass die Krystallform der Körper von der Anzahl der in ihren Molecülen enthaltenen Atome abhänge, und der hier begründeten Ansicht, dass in der stufenweise fortschreitenden Complication der Stoffgebilde auf das »Molecül« die reichere Entwickelungsgestalt der »Partikel« folge, welche sich durch die nach drei zu einander senkrechten Dimensionen in *vergleichbaren Maassen symmetrisch ausgebildete polyedrische Gestaltung* vor jenem auszeichnet. Anerkennt man überhaupt das Resultat der durchgeführten mathematischen Betrachtungen, dass die normale Figur der chemischen Molecüle in einseitiger Ausbildung diejenige der rotirenden Scheibe ist, so bedürfen wir nothwendig eines neuen Gliedes in der Entwicklungsreihe der Stoffgebilde, um die räumlich-ebenmässige Gestaltung der Krystalle zu erklären, die durch eine symmetrische Vertheilung der Atome innerhalb der Rotations-Ebene des Molecüles nicht begründet werden kann.

§ 39. Wir wollen noch in raschem Ueberblicke der modernen Vorstellungen über die innere Constitution der chemischen Verbindungen gedenken, um sie mit den Hauptsätzen der hier entwickelten mathematischen Moleculartheorie zu vergleichen.

Es giebt nur eine — und zwar die mechanische — Zusammensetzungsweise der chemischen Verbindungen, deren Erforschung von den

---

*) *Rüdorff* Pogg. Ann. Bd. 114, 116. Vgl. Lothar Meyer, Mod. Theor. 2. Aufl. S. 232 ff.

Chemikern, welche sie als ein lösbares Problem betrachteten, durch Beobachtung und Speculation versucht wurde. Nachdem die Systematik der chemischen Verbindungen durch Gerhardt begründet worden ist, haben sich die gegenwärtigen Bestrebungen der Chemiker, durch die grundlegenden Gedanken von Kekulé und Couper angeregt, auf die Ausbildung einer genetischen Theorie der Constitution der chemischen Verbindungen gerichtet, die in dem »Gesetze der Atomverkettung« als in ihrem Principe wurzelt. Dieses erfahrungsmässige Gesetz einer kettenförmigen Aneinanderreihung der Atome steht zu Allem, was die Mechanik eines Newton und Lagrange über Kräftewirkungsweise lehrte, dadurch in einem principiellen Gegensatze, dass ihm gemäss in einem Systeme von Element-Atomen — oder überhaupt von Massentheilchen — jedes nicht auf alle übrigen, sondern in gewisser Auswahl nur auf ein oder einige wenige Atome in seiner unmittelbaren Nachbarschaft seine Anziehungskraft (d. i. Verwandtschaftskraft) erstrecken solle. Von diesem Principe ausgehend, pflegt man das innere Gefüge eines Molecüles mit demjenigen einer Kette treffend zu vergleichen, in der ein jedes Glied nur seine unmittelbaren Nachbarn mit sich selbst zusammenheftet. So stellt man sich die Molecüle chemischer Verbindungen entweder als geschlossene oder als offene Ketten von Atomen dar, je nachdem die Endglieder der Atomenkette unter sich entweder verbunden oder nicht verbunden sind. Es muss zugestanden werden, dass diese auf das sorgfältigste Studium chemischer Umsetzungen gegründete Auffassung über die Anordnung der Atome innerhalb des Molecularverbandes die lichtvollste ist, die bisher in der Entwicklungsgeschichte der Chemie zur Geltung kam. Aber dennoch muss daran festgehalten werden, dass die von den Atomen in die Ferne ausgeübten Kräfte, welche deren relative Anordnung im Sinne einer Verkettung bewirken, die Grundeigenschaft mechanischer Kräfte bewahren, dass ihre Wirkung nach allen Richtungen des Raumes sich erstreckt. Es besteht dabei noch immer die Möglichkeit, dass die von einem Element-Atom (als einem Partialmolecüle) nach allen Richtungen ausgeübten Kräfte die grössten Werthe grade in den beiden einander entgegengesetzten Richtungen erlangen, welche auf der Rotationsebene des (scheibenförmigen) Partialmolecüls in dessen Massencentrum senkrecht stehen.

Nicht ohne Grund habe ich das einfache Beispiel einer rotirenden und innerlich tordirten Cylinderscheibe am Eingang dieser Untersuchungen (vgl. S. 21 f.) gewählt, weil eine solche Art der relativen Anordnung und Bewegung am Schlusse einer langen, aus Principien methodisch fortentwickelten Formelkette als letzte Consequenz wieder auftaucht, so zwar, dass man sich auf Grund der mechanischen Analyse von der inneren Constitution der chemischen Molecüle keine andere als eben diese Grundvorstellung zu machen hat. (Vgl. § 30, IIX u. IX.)

Entscheidend für diese Auffassung sind die beiden Sätze § 29, VI u. § 30, VII, denen zufolge die scheibenförmigen Theilmolecüle dann in den allerfestesten Verband eines Gesammtmolecüles treten, wenn ihre Rotationsaxen gleiche Richtungen und ihre Rotationsgeschwindigkeiten denselben Sinn und gleiche Werthe annehmen. Nach den Sätzen, die wir auf diese beiden in § 30 folgen liessen, ist es im Allgemeinen nöthig, dass, wenn Abweichungen von dieser durchaus normalen Verfassung sich einstellen, dieselben paarweise die entgegengesetzte Natur besitzen. Es bleibt daher die Möglichkeit, dass die Massencentra der Theilmolecüle ausserhalb der Rotationen des Gesammtmolecüles liegen; für diesen Fall verlangt der Lehrsatz XVI, dass stets je zwei Partialmolecüle einander gegenübertreten, indem sie den Massenmittelpunkt des Gesammtmolecüls, gleichsam als Unterstützungspunkt eines »zweiarmigen Hebels«, in ihre Mitte nehmen.

Dies aber ist dieselbe, nur in der Sprache der geometrischen Analyse ausgedrückte Vorstellung, auf welche die Chemiker durch inductive Schlüsse auf Grund der Thatsachen gekommen sind. Denn jene sagen, dass im einfachsten Falle das Arrangement der Atome als eine lineare Kette vorzustellen sei; ich habe hier aus flachen Cylinderscheiben, deren jede aus wirklichen Atomen und Aethermonaden bestehen mag, — d. i. aus Elementatomen oder Partialmolecülen — ein scheibenförmiges Gesammtmolecül in der Vorstellung aufgeschichtet. Man hat sich ferner auch in den Kreisen der Chemiker nach langem Streit geeinigt, in vielen Molecülen, die sich aus Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen zusammensetzen, z. B. in dem Benzol eine ringförmige symmetrische Vertheilung der Atome in e i n e r Ebene anzunehmen.

So darf ich sagen, dass das empirische Gesetz der kettenförmigen Aneinanderreihung der Atome, welches als die werthvollste Errungenschaft der heutigen Chemie zu achten ist, seine exacte mechanische Begründung in dem Princip der Spannkraftsintegrale findet, welche dazu dienten, die Grundgesetze der Molecularverfassung zu entwickeln.

Ich habe bisher geschwiegen von dem Begriffe des c h e m i s c h e n W e r t h e s e i n e s E l e m e n t a t o m e s, weil ich selbst noch nicht darüber schlüssig werden konnte, welcher analytischen Nothwendigkeit denn eigentlich dieser dritte unter den Grundbegriffen der mechanischen Theorie der Affinitätserscheinungen — nämlich derjenige des Werthes einer Gattung gleichartiger Partialmolecüle in Bezug auf eine Gattung andersartiger Theilmolecüle — entspringen mag. Es hat mir fern gelegen, in die Abwickelung der Formeln störend einzugreifen durch einen von aussen in sie hineingetragenen Gedanken, der nicht durch ihre eigene Gestalt und ihren eigenen inneren Zusammenhang hervorgerufen worden wäre. Doch will es mich bedünken, als wenn die einzige unter allen den Character der Bewegung durch ihren Werth bestimmenden kinetischen Functionen, von welcher das Vermögen gewisser mehrwerthiger Elementatome, eine bestimmte

Anzahl minderwerthiger zu binden, ungezwungen abgeleitet werden könnte, eben die »Ausdehnungsspannkraft« sei, deren Zusammenhang mit der »Rotationsenergie« in § 29, V definirt ward. Man kann dieselbe für den Fall, dass ein Theilmolecül-Centrum in einer Ebene (um die Drehungsaxe des Gesammtmolecüls) sich bewegt, auch als Product der Centrifugalkraft der Masseneinheit in die Geschwindigkeit betrachten, mit welcher das in Bezug auf die genannte Rotationsaxe genommene statische Moment jenes mit der Masse des Partialmolecüles beladenen Centrums sich vergrössert oder verkleinert im Vergleich zum wachsenden Rotationswinkel selber. Es liesse sich aus der analytischen Nothwendigkeit, dass, wenn zwei H-Atome mit einem O-Atom zu einem Molecül zusammentreten, die Summe der Spannkräfte beider H-Atome bei allen ihren periodischen Variationen denselben absoluten, aber den entgegengesetzten algebraischen Mittelwerth behalten müsse, wie die Spannkraft des einen O-Atomes, wohl die einfache geometrische Vorstellung abstrahiren, dass dieses O-Atom, welches der Symmetrie gemäss zwischen den beiden H-Atomen oscillirt, mit einer von seiner Masse und seinem jeweiligen Abstand von Massenmittelpunct des ganzen Molecüls OH_2 abhängenden Geschwindigkeit sein statisches Moment der Art vibriren lässt, dass es durch seine Gegenwirkung ganz allein die beiden gleichen Wirkungen der zwei H-Atome aufhebt. Man sieht, wie dies, wenn auch hier statt der statischen Momente deren nach dem Umdrehungswinkel des gesammten Molecüls OH_2 genommene (periodisch von positiven zu negativen Werthen schwankende) Differentialquotienten in Betracht gezogen werden, doch ungezwungen auf jenes Princip der analytischen Mechanik zurückkommt, welches man das »Princip des Hebels« nennt. So kann man auch bei »Radicalen«, welche, aus Elementatomen zusammengesetzt, nach theilweiser Ausgleichung ihrer Verwandtschafteinheiten mit einem gewissen chemischen Werthe die dynamische Bedeutung einfacher Elementatome übernehmen, der Vorstellung vom »einarmigen Hebel« sich bedienen, an welchem ungleiche Kräfte nach entgegengesetzten Richtungen in solchen Abständen von seinem Drehpunct angebracht sind, dass noch immer, nach theilweiser Zerstörung ihrer statischen Momente, ein gewisses resultirendes Moment in Wirkung tritt.

Mag diese Anschauung eine gewisse mathematische Berechtigung besitzen, so hat sie doch den Umstand gegen sich, dass sie dem Zahlenwerthe der »Valenz« eines Elementatomes ohne eine neue hinzutretende Bestimmung, deren Quelle in einem Principe der Mechanik erst noch zu entdecken wäre, eine nicht auf ganze Zahlen beschränkte, sondern stetige Veränderlichkeit gestatten müsste. So ergäbe sich die Möglichkeit der »wechselnden Valenz«. Man hat gewissen Elementatomen, z. B. den N- und P-Atomen neben 3 stärkeren auch noch 2 schwächere »Verwandtschaftseinheiten« (?) zugeschrieben. Mag auch diese beliebte Ausdrucksweise logisch fehlerhaft sein, da man die Macht eines Elementatomes, andere zu binden

in ihren Theilen immer nur mit derselben Einheit gemessen denken darf, so liegt ihr doch die Vorstellung zum Grunde, dass der wachsende chemische Werth eines solchen Elementatomes, gemessen mit einer für alle seine einzelnen Valenzen gleichen Einheit, nicht immer von einer ganzen Zahl zur nächsten übergeht.

Es muss der Zukunft vorbehalten bleiben, wie die Mechanik!, hierin die Souveränin der Chemie, in der die Natur ihre wirkende Macht am vollendetsten in die Erscheinung bringt, so räthselhafte Beziehungen entwirrt. Damit es dahin komme, ist es nöthig, dass die strenge mathematische Analysis und die geometrische Anschauung in ihrer Unfehlbarkeit sich verschmelze mit der peinlichsten Sorgfalt der Beobachtung, die in exacten Werthbestimmungen der Wirkungen der Kräfte ein würdiges Ziel für die Thatkraft des Verstandes und der Hände sucht.

§ 40. Am Ende dieser Betrachtungen, die ohne Unterstützung durch Calcül nur an der Oberfläche der berührten Dinge tasten können, angelangt, mag noch an den Gegensatz und die Verwandtschaft erinnert werden, der zwischen den Grundvorstellungen und den Hauptresultaten dieser mathematischen Moleculartheorie und anderen die allgemeine Verwirklichung mechanischer Grundsätze behandelnden Theorien der Vergangenheit und Gegenwart besteht.

Unter dem Namen der »Spannkraft« oder »centrifugalen Energie« ist hier eine kinetische Function eingeführt und in ihren Verwandlungen betrachtet worden, die sich an die in der theoretischen und practischen Mechanik lange schon berücksichtigte Arbeit der Centrifugalkräfte anschliesst, indem sie gewissermassen als deren Ableitung (vgl. S. 17 u. 143 f.) gedacht werden muss. Der für diese Function gewählte Name ist derselbe, den einst Herr *Helmholtz* in der »*Erhaltung der Kraft*« für eine Function in Vorschlag brachte,*) die gar nicht von der wirklichen Bewegung der Atome eines Systemes, sondern vielmehr allein von deren relativer Anordnung abhängt und welche man seit *Rankine* die »potentielle Energie« zu nennen pflegt. Unter dem Namen der »Spannkraft« hat der letztgenannte Begriff auch in die Betrachtungen von Physiologen und Chemikern Eingang gefunden. Denn, sobald man durch Thatsachen bewiesen sah, dass die sog. chemischen Verwandtschaftskräfte sich erschöpfen, indem sie durch Heranbewegung und Festhaltung der Atome Arbeit leisten, lag es nahe, zu schliessen, dass die Kräfte, welche den Affinitätserscheinungen zu Grunde liegen, rein mechanischer Natur sind, und auch nahe, zu versuchen, welche Consequenzen das von Herrn *Helmholtz* formulirte Princip, *dass die Summe der lebendigen Kräfte und der Spannkräfte in einem abgeschlossenen Systeme stets denselben Werth behalte*, für die chemischen Processe in sich

*) Vgl. Mém. sur la conservation de la force par H. Helmholtz, traduit par L. Pérard. p. 73.

trüge. So hat man denn von »*chemischen Spannkräften*« geredet, für die man keinen anderen mathematischen Ausdruck als den der Kräftefunction oder des Potentials resp. ihrer algebraischen Gegentheile angeben konnte.

Grundverschieden von dem in der Chemie zu einiger Geltung gekommenen *Helmholtz*'schen Begriffe der »Spannkraft« ist derjenige, der hier entwickelt und angewendet worden ist. Zur Wahl grade dieses Namens fühlte ich mich bestimmt durch die Erwägung, dass eine gewisse Art von Energie den Molecülen explosiver fester oder flüssiger Verbindungen innewohnen müsse, welche dieselben in den Stand setzt, einen grossen Widerstand zu überwinden oder beträchtliche Arbeit zu leisten, in dem sie aus ihrem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur, die, wie man sich heute allgemein vorstellt, auf einer derjenigen der Theilchen der Umgebung gleichen mittleren lebendigen Kraft der Schwingungsbewegungen beruht, in äusserst kurzer Zeit, wenn ihr Molecular-Gefüge durch einen schwachen Schlag oder Stoss gestört wird, in einen Zustand der Zersetzung, Vergasung und Temperaturerhöhung übergehen, Veränderungen, deren jede einen gewissen Verbrauch von Arbeit oder ein Latentwerden von Wärme fordert. Hier ist es wahrhaftig nicht die potentielle Energie, deren Aenderung durch eine entgegengesetzt gleiche Aenderung der actuellen Energie ersetzt wird, sondern es sind die von der früheren oscillatorischen Bewegung der Atome innerhalb des Mulecularverbandes herrührenden, den bis zur Zersetzung gegenseitig aufgehobenen Centrifugakräften entstammten »chemischen Spannkräfte«, deren riesige Gewalt in die Erscheinung tritt. Weil nun der Name »Spannkraft« für eine solche Art von dynamischer Energie sich einmal eingebürgert hat und das Wesen des Vorgangs mir treffend auszudrücken scheint, habe ich mich nicht enthalten können, einen neuen, durch mathematische Formeln unzweideutig festgestellten mechanischen Begriff ihm unterzulegen.

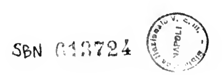
Etwas Anderes ist es um den Vergleich des Begriffs der Disgregation, den Herr *Clausius**) in die Thermodynamik eingeführt hat, mit demjenigen, der hier als »Spannkraft« auftritt. Unter »Disgregation« versteht Herr *Clausius* eine Function, deren Werthveränderung diejenige Wärmemenge analytisch bestimmt, welche zur Ueberwindung des Widerstandes der Molecularkräfte bei der durch Mittheilung von Wärme verursachten Ausdehnung eines Molecülaggregates verbraucht und in mechanische Arbeit umgesetzt wird. Wenn auch die »Disgregation« und die »Spannkraft«, wie aus § 29, V hervorgeht, in engem begrifflichen Zusammenhange stehen, so ist es bei der durchgreifenden Verschiedenheit, die zwischen der analytischen Durchführung dieser Moleculartheorie und einem mit den üblichen Begriffen der mechanischen Wärmetheorie operirenden Calcül be-

*) Clausius Gesammelte Abhandl. I. S. 242.

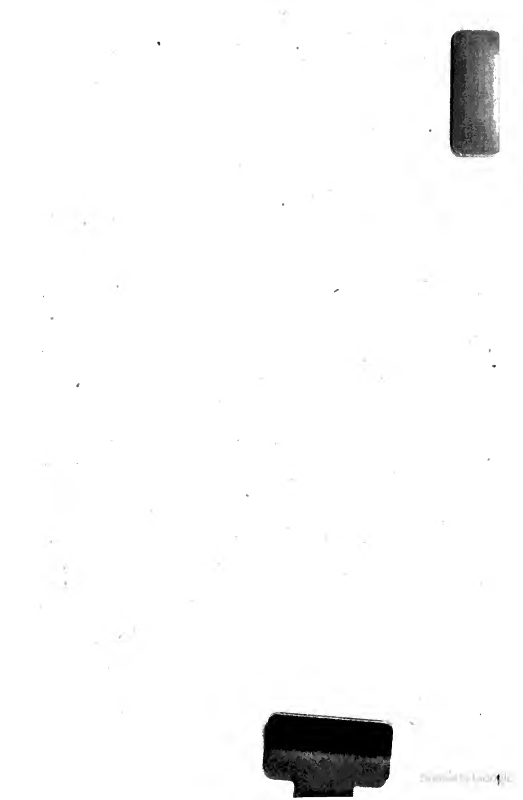
steht, nicht unerlässlich, in dieser principiellen Frage die Unterstützung seitens der jüngsten Disciplin der mathematischen Physik zu begehren, von der diese Untersuchungen so vollständig unabhängig dastehen, dass die in jener neuerdings versuchte kritische Revision ihrer Principien diese unmittelbar an die Mechanik angeschlossene mathematische Grundlegung zur chemischen Statik nicht berührt.

Ich muss endlich dem Urtheile der Astronomen die Entscheidung überlassen, ob die Hauptsätze dieser Moleculartheorie vielleicht geeignet wären, jene auffallenden Eigenthümlichkeiten in dem jetzigen Baue des Sonnensystemes zu erklären, deren Grundcharacter in dem gleichen Sinne der elliptischen Revolution der Planeten und in der Kleinheit der gegenseitigen Neigungswinkel der Ebenen besteht, in denen jene das Massencentrum ihres Systemes umlaufen. — Ich wäre glücklich, wenn in diesem Essai de chemie mathématique als eine in sich consequente, aus Principien entwickelte Theorie erschiene, was bisher nur eine durch Wahrscheinlichkeitsgründe unterstützte Hypothese war. Gesetze, wie vor allen § 30. XX, die im Mikrokosmos für Elementatome gelten, scheinen auch im Makrokosmos für Planetengruppen zu bestehen. Glaubte doch ein W. Herschel, dass bei den Planeten-Molecüle, das uns der Jupiter mit seinen Trabanten darstellt, diese in derselben Zeit sich um ihre eignen Axen und um den Hauptplaneten drehen.

Möchte es mir nun gelungen sein, in der Methode, die ich zur Anwendung brachte, einen Beitrag zu liefern zur Begründung jener „synthetischen Mechanik, die uns die Erscheinung denken lehrt, wie sie in Variationen von Linien und Winkeln sich am Stoffe in der Zeit vollzieht.



Druck von J. Dräger's Buchdruckerei (C. Feicht) Adler-Strasse 12.




BIBLIOTECA